

**BEITRÄGE ZUM REAKTIONSVERHALTEN
KOORDINierter FUNKTIONELLER ISONITRILE**

Klaus Bartel

1976

Digitized by the Internet Archive
in 2026

BEITRÄGE ZUM REAKTIONSVERHALTEN KOORDINierter FUNKTIONELLER
ISONITRILE

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Klaus Bartel
aus
Kaufbeuren

1976



Berichterstatter : 1. Prof. Dr. W. Beck
2. Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung : 1976

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1973
bis Mai 1975 im Institut für Anorganische Chemie der
Universität München durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem verehrten
Lehrer, Herrn Dr. Wolf Peter Fehlhammer, für
seine ständige Unterstützung mit Rat und Tat
sowie die vielen klärenden Diskussionen dan-
ken, besonders aber auch für seine aufmuntern-
den Worte, wenn die Arbeit nicht so lief, wie
sie sollte.

Herrn Professor Dr. Wolfgang Beck danke ich
herzlichst für sein stetiges Interesse an die-
ser Arbeit, sowie für die großzügige Bereit-
stellung von Sachmitteln und für finanzielle
Unterstützung.

meiner Frau
und
meinen Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung

I. α-Hydroxyisonitrile als Komplexliganden	 1
I.1.1 Synthese der Hydroxyisonitrile	 1
I.1.2 Physikalische Eigenschaften der Hydroxyisonitrile	 1
I.2 Zur katalytischen Isomerisierung der Hydroxyisonitrile	 2
I.3 Metallkomplexe mit Hydroxyisocyanidliganden	 9
I.3.1 Kupfer(I)- und Silber(I)-Komplexe	 9
I.3.2 Dijodobis(3-hydroxypropylisocyanid)-palladium(II)	 9
I.3.3 Versuche zur Isolierung von Rhodium(I)-Komplexen der Hydroxyisonitrile	 10
I.3.4 Chrom(0)-, Molybdän(0)- und Wolfram(0)-Verbindungen mit Hydroxyisonitrilen	 11
I.3.4.1 Synthese und Charakterisierung	 11
I.3.4.2 Reaktionen an koordinierten "offenkettigen" Hydroxyisonitrilen	 13
I.4 Metallkomplexe mit Oxazolidin-2-yliden-, 4-Äthyl-oxazolidin-2-yliden-, 5-Methyloxazolidin-2-yliden- und 5,6-Dihydro-4H-oxazin-2-yliden-Liganden	 17
I.4.1 Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)- und Tetrakis(5,6-Dihydro-4H-oxazin-2-yliden)-palladium(II)-Komplexe	 17
I.4.2 Die Molekülstruktur von Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)-palladiumdichlorid	 23
I.4.3 Reaktion von Azidkomplexen mit Hydroxyisonitrilen	 25
I.4.4 Reaktionen am Carbenliganden: Umsetzung mit Basen	 25
I.4.5 Platin(II)-Komplexe mit Oxazolidin-2-yliden-, alkylsubstituierten Oxazolidin-2-yliden- und 5,6-Dihydro-4H-oxazin-2-yliden-Liganden	 29
I.4.6 Umsetzung von Hexachloroplatinat(IV) mit 2-Hydroxyisocyaniden	 31
I.4.7 Umsetzung von Platin(0)-verbindungen mit Hydroxyisocyaniden	 32
I.4.8 Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)- und Tetrakis(4-äthyl-oxazolidin-2-yliden)-nickel(II)-Komplexe	 33
I.4.9 Gold(I)- und Gold(III)-Carbenkomplexe	 33
I.4.10 Quecksilber-Carbenkomplexe	 35
I.5. Komplexe mit N-koordinierten Δ^2 -Oxazolin- und 5,6-Dihydro-4H-oxazinliganden	 36
I.6. ε-Isocyanopentanol als Komplexligand	 38

II.	Reaktionen an α -CH-aciden koordinierten Isonitrilen	
II.1	Isocyanessigesterkomplexe	39
II.1.1	Darstellung von Komplexen mit dem Isocyanessig- esterliganden	40
II.1.2	Reaktionen an der koordinierten Isocyangruppe	42
II.1.2.1	Einfache Carbenadditionen	42
II.1.2.2	Umsetzung mit dem Azidion: Cycloaddition	42
II.1.3	Reaktionen an der aktiven Methylengruppe	44
II.1.3.1	Versuche zur Isolierung des 1,3-Dipols "Platin- Nitrilylid"	44
II.1.3.2	Additionen an die Methylengruppe in Pentacarbonyl- isocyanessigester-wolfram(V)	47
II.1.4	[3+2]-Cycloadditionen an $[(PPh_3)_2Pt(Cl)CNCH_2CO_2Et]BF_4$	
II.1.4.1	Aldehyde und Ketone	48
II.1.4.2	C-2-koordinierte Oxazol- und Imidazol-Komplexe	54
II.1.4.3	C-koordinierte Pyrrolin- und Pyrrolkomplexe	55
II.2	Reaktionen an Komplexen des p-Toluolsulfonyl- methylisocyanids	58
II.2.1	Metallkomplexe mit dem p-Toluolsulfonylmethyl- isocyanidliganden	58
II.2.2	[3+2]-Cycloadditionen an Chlorobis(triphenyl- phosphin)p-toluolsulfonylmethylisocyanid-platin(II)- tetrafluoroborat	58
II.3	Reaktionen an Benzylisonitrilkomplexen	61
II.4	Versuche zur Umsetzung von Benzhydrylisonitril	63
III.	Reaktionen an der koordinierten Isocyangruppe	65
III.1	Synthese von Carboxamidokomplexen	65
III.1.1	Reaktionen von neutralen und kationischen Kom- plexen mit Natronlauge	66
III.1.2	Umsetzung monokationischer Platin(II)-Isonitril- komplexe mit Hexafluoroacetonesquihydrat	66
III.1.3	Umsetzung eines kationischen 1,6-Dimethylpiperidin- komplexes mit Hexafluoroacetonesquihydrat	69
III.1.4	Zur Umsetzung von Neutralkomplexen mit Hexafluoro- acetonesquihydrat	69
III.2.	Addition CH-acider Verbindungen an kationische Isonitrilkomplexe: Synthese von α -metallierten Enaminen	70

IV.	Metallkomplexe mit Diisonitrilen	 77
IV.1	Bis(2-isocyanäthyl)-carbonat	 77
IV.1.1	Versuche zur Synthese von Komplexen	 77
IV.1.1.1	Metallkomponente Palladium	 77
IV.1.1.2	Metallkomponente Platin	 77
IV.1.1.3	Metallkomponente Gold	 79
IV.1.1.4	Carbonylkomplexe	 79
IV.1.2	Umsetzung von Azidkomplexen	 79
IV.1.3	Hydrolyseversuche	 80
IV.2	1,2-Diisocyanäthan als Komplexligand	 81
IV.2.1	Platin(II)-Komplexe	 81
IV.2.2	Umsetzung von Nickel(II)-perchlorat·6H ₂ O	 83
IV.2.3	Carbonylkomplexe des 1,2-Diisocyanäthan	 83
IV.2.3.1	Metallkomponente Chrom	 83
IV.2.3.2	Metallkomponente Molybdän	 83
IV.2.3.3	Metallkomponente Wolfram	 86
IV.2.3.4	Umsetzung von XII mit verschiedenen Komplexen	 86
IV.2.3.5	"Einseitige" Carbenkomplexbildung	 87
V.	Die funktionellen Isocyanide 2-Methoxyäthylisocyanid, Vinylisocyanid und 2-Isocyanäthyltosylat	 89
V.1	2-Methoxyäthylisocyanid	 89
V.2	Vinylisocyanid	 89
V.2.1	Synthese von Komplexverbindungen des Vinylisocyanids	 89
V.2.2	Umsetzung von III mit Aminen	 90
V.2.3	Carbonylkomplexe	 90
V.3	2-Isocyanäthyltosylat	 92
V.3.1	Synthese von Komplexen	 92
V.3.1.1	Palladium- und Platinverbindungen	 92
V.3.1.2	Umsetzung von Tetrachloraurat(III) mit IX	 93
V.3.1.3	Pentacarbonyl(2-isocyanäthyl-p-tosylat)-chrom(0)	 93
VI	Präparativer Teil	 94
VI.1	Vorbemerkungen	 94
VI.1.1	Arbeitsmethodik	 94
VI.1.2	Physikalische Messungen	 94
VI.1.3	Ausgangsverbindungen	 94
VI.1.4	Toxizität	 95
VI.2.	Darstellung der Verbindungen	 96
VII	Zusammenfassung	 148

Einleitung:

Isonitrile, die wohl mit die interessantesten Liganden darstellen, wurden nicht nur wegen ihres "penetranten" Geruchs, der Lieke ^{A)} dazu veranlaßte, alle Reaktionen im Freien auszuführen, denn "öffnet man einen Behälter, der das (Iso)Nitril enthält, verpestet dasselbe die Luft im Raume für Tage", so spät in die Komplexchemie eingeführt, sondern auch, weil es bis 1965 keine einfache Synthesemethode dieser "Isomeren der Nitrile" gab. ^{B)}

Obwohl heute Isonitrile (RNC) als Liganden wohlbekannt sind, praktisch jedes gewünschte Isonitril durch die Ugi-Methode ^{C)} in guten Ausbeuten synthetisierbar und der Rest R in weiten Grenzen variierbar ist, blieb die Frage nach dem komplexchemischen Verhalten von Isocyaniden, die anstelle der "passiven" Alkyl- bzw. Arylgruppen "funktionelle" Gruppen im Rest R enthalten, nahezu völlig unbearbeitet. ^{D)}

Das Interesse gilt bis heute hauptsächlich der Metallseite, die Isonitrilliganden dienen mehr oder weniger als "Salatblatt zum Garnieren des Fleischstücks Metall". Nur ca. 15 von über 400 beschriebenen Isonitrilen wurden in der Komplexchemie als Liganden eingesetzt, während gerade die Einführung funktioneller Gruppen in die Seitenkette R neue und interessante Reaktionen erwarten läßt.

In der vorliegenden Arbeit wird nun die Synthese und das Reaktionsverhalten einiger "funktioneller" Isonitrile am Komplex und im Kontakt mit Metallen (Katalyse) studiert und die Anwendbarkeit dieser Reaktionen in katalytischen Prozessen zur Heterocyclensynthese aufgezeigt.

A) W. Lieke, Liebigs Ann.Chem. 112, 289 (1867).

B) A.Gautier, Ann. Chim. (Paris), (4), 17, 103, 203, 218 (1869).

C) I.Ugi, U.Fetzer, U.Eholzer, H.Knupfer und K.Offermann,
Angew. Chem. 77, 492 (1965).

D) W.Hieber und D.von Pigenot, Chem. Ber. 89, 192 (1956).

I. ω -HYDROXYISONITRILE ALS KOMPLEXLIGANDEN

I.1. Generelle Vorbemerkungen

I.1.1. Synthese der Hydroxyisonitrile

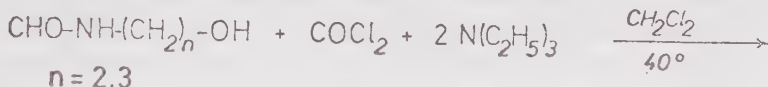
1965 berichteten I. Ugi et al. ¹⁾ über die Darstellung einer Vielzahl von Isocyaniden. Dieses allgemeine Prinzip, nämlich die Wasserabspaltung aus Formamiden mittels Phosgen in Gegenwart von Triäthylamin als Base läßt sich auch im Falle der ω -Hydroxyisonitrile anwenden. Während bei der Umsetzung von Formylaminoäthanol mit überschüssigem Phosgen (2:3,3) eine Veresterung der Hydroxygruppe stattfindet, und so das Di(2-isocyanäthyl)-carbonat entsteht (Gl.1), gelingt es



[Gl.1]



bei Verwendung stöchiometrischer Mengen Phosgen (1:1), die Reaktion auf der Stufe des 2-Isocyanäthanol's anzuhalten (Gl.2). Damit konnte



[Gl.2]

$n = 2,3$



aber auch gezeigt werden, daß die Wasserabspaltung aus Formamiden den Vorrang vor der Veresterung hat und den ersten Schritt der Ugi'schen Isocyanalkylcarbonatsynthese (Gl.1) darstellt.

Um die allgemeine Gültigkeit dieser Synthese zu prüfen, wurden auch die äthyl- bzw. methylsubstituierten 2-Hydroxy-1-isocyanalkane 2-Isocyanobutanol-1 und 1-Isocyanopropanol-2, sowie die ω -Hydroxyisonitrile 1-Isocyanopropanol-3 und 5-Isocyanopentanol-1 (vgl. Tab.1) synthetisiert und in guten Ausbeuten isoliert.

I.1.2. Physikalische Eigenschaften der Hydroxyisonitrile

Die von uns dargestellten Hydroxyisonitrile ²⁾ sind wasserklare, farblose und leicht ölige Substanzen von widerwärtigem Geruch, die unzer-

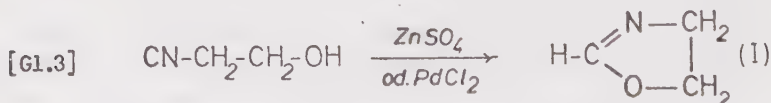
setzt destillierbar und im Kühlschrank unbegrenzt lagerfähig sind. Sie lösen sich in polaren Lösungsmitteln gut, in Cyclohexan usw. sind sie jedoch unlöslich. Ihre Charakterisierung erfolgte außer durch Elementaranalyse, IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren teilweise durch Massenspektren.

In den IR-Spektren sind die typischen Gruppenfrequenzen für $\text{OH}(3400\text{cm}^{-1})$, $\text{NC}(2150\text{cm}^{-1})$ und $\text{C-O}(1070\text{cm}^{-1})$ vorhanden (Tab.1; vgl. Abb.1).

Das Massenspektrum (Tab.2) von β -Isocyanoäthanol zeigt weder die für Isonitrile, noch die für Alkohole charakteristischen Fragmente. So sind praktisch keine Peaks bei $M-26$, $M-27$, $M-28$, $26(\text{CN}^+)$, $27(\text{HCN}^+)$ und $28(\text{H}_2\text{CN}^+)$ zu finden.³⁾ Auch die Fragmente $M-17$, $M-18$, $45(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^+)$, $31(\text{CH}_2\text{OH}^+)$, $17(\text{OH}^+)$ und $18(\text{H}_2\text{O}^+)$ fehlen.⁴⁾ Die vorherrschenden Massenzahlen sind 43, 41 und 28, die wir den Bruchstücken HCNO^+ , $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}^+$ (C_3H_5^+) und C_2H_4^+ zuordnen. Dies ist aber nur mit der Annahme vereinbar, daß das Isonitril bereits in der Ionisierungskammer des Gerätes cyclisiert und somit im Wesentlichen das Massenspektrum des entstehenden 2-Oxazolins aufgenommen wird. (vgl. I.2.) Ein Vergleichsmassenspektrum von 2-Oxazolin bestätigt diese Annahme, da beide Spektren fast identisch sind.

I.2. Zur katalytischen Isomerisierung der Hydroxyisonitrile Übergangsmetallkatalysierte α -Additionen von Alkoholen an Isonitrile wurden bereits von Saegusa⁵⁾ beschrieben.

Bei den Hydroxyisonitrilen besteht neben dieser intermolekularen die Möglichkeit einer intramolekularen α -Addition der terminalen OH-Gruppe über die Isocyanogruppe zu N,O-Heterocyclen. Letztere sollte der stark bevorzugte Reaktionsweg sein. So wurde beim Eintragen weniger Körnchen ZnSO_4 oder Palladium(II)chlorid in Isocyanoäthanol eine starke Erwärmung beobachtet. Die Flüssigkeit kommt zum Sieden (95°C , Sdp. Δ^2 -Oxazolin) und es bildet sich quantitativ Δ^2 -Oxazolin. (Gl.3)(1)



Auf gleiche Weise gelang die Cyclisierung der alkylsubstituierten 2-Hydroxyisocyanide.

Um eine Cyclisierung des γ -Hydroxyisocyanids zu 5,6-Dihydro-4H-oxazin zu bewerkstelligen (Gl.4), war Erwärmen auf 60°C während

Tab. 1 Charakteristische Daten von Hydroxyisocyaniden

Verbindung	Kp °C/Torr	% Ausbeute ^a	IR : $\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NC})$	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$ ^b	$^1\text{H-NMR}$ [ppm] ^c
1 $\text{CN-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$	48-50/10 ⁻³	d 70	3410sst, b	2153sst 2170Sch	1075sst	τ 5.2(s, OH, 1H); 6.66(t, C ₂ H ₄ , 4H)
2 $\text{CN-CHCH}_2\text{-OH}$ C ₂ H ₅	49-51/10 ⁻³	d 42	3410sst, b	2141sst 2160Sch	1060sst	τ 5.6(s, OH, 1H); 6.66(s(?), HO-CH ₂ + $\overline{\text{CH}}$, 3H); 8.46(m, CH ₂ -CH ₃ , 2H); 9.1(t, CH ₃ , 3H)
3 $\text{CN-CH}_2\text{CH(OH)-CH}_3$	52-53/10 ⁻³	d 33	3420sst, b	2152sst 2170Sch	1128sst	τ 5.8(s, OH, 1H); 6.33(m, $\overline{\text{CH}}$, 1H); 6.70(d, CH ₂ , 2H); 9.01(d, CH ₃ , 3H)
4 $\text{CN-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$	54-55/10 ⁻³	d 50	3415sst, b	2150sst 2167Sch	1073 st 1048 st	τ 6.06(s, OH, 1H); 6.66(2t, CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ , 4H); 8.46(m, CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ , 2H)
5 $\text{CN-(CH}_2)_5\text{-OH}$	85-87/10 ⁻³	d 50	3425sst, b	2151sst 2168Sch	1070 ^{m-st} 1050 ^{m-st}	τ 6.15(s, OH, 1H); 6.76(2t, N-CH ₂ +O-CH ₂ , 4H); 8.70(s, -CH ₂ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ , 6H)

^a bezogen auf Hydroxyformamide

^b kapillar

^c unverdünnte Substanzen, TMS als extern. Standard

^d Brechungsindizes (21°) 1-5: 1.4316, 1.4326, 1.4280, 1.4322, 1.4375

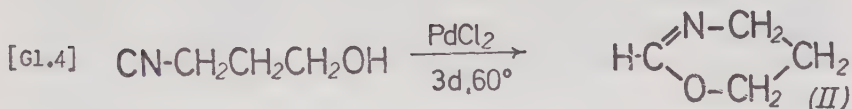
Tab. 2

Massenspektren von 2-Isocyanoäthanol und 2-Oxazolin^a

Masse	Int. %	CN-CH ₂ CH ₂ OH	Int. %	$ \begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \\ \text{HC} \quad \text{O}-\text{CH}_2 \end{array} $	
72	6.4	(M+1) ⁺	2.5	(M+1) ⁺	
71	<u>100.0</u>	M ⁺	52.9	M ⁺	
58	5.4		-		
56	3.2		-		
43	6.4		7.8	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2^+ \\ \diagup \quad \\ \text{HN} \quad \text{CH}_2 \end{array} $	, HCNO ⁺ (?)
42	14.1		19.6		HC≡N ⁺ -CH ₃
41	95.5	CN-CH ₃ ⁺ ?	<u>100.0</u>	$ \begin{array}{c} \text{N}^+ \\ \diagup \quad \\ \text{HC} \quad \text{CH}_2 \end{array} $	, HC≡N ⁺ -CH ₂
40			11.6		
36	5.8				
29	3.2		23.5		HCO ⁺
28	4.2	C ₂ H ₄ ⁺			
27			7.8		HC≡N ⁺
26			5.4		CN ⁺

^a 70 eV, 0.1 V, 20°C

mehrerer Tage nötig, wohingegen ε -Isocyanopentanol, das einen achtgliedrigen Heterocyclus bilden müßte, keine Cyclisierungstendenz mehr zeigte.



Als Katalysatoren für die Isomerisierung von Hydroxyisonitrilen zu den entsprechenden N,O-Heterocyclen eignen sich neben Zinksulfat auch Palladiumchlorid, Platinchlorid, AuCl_4^- , $[\text{Pd}(\text{oxen-5})_4]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{oxen-6})_4]^{2+}$ und Zinkchlorid. Dagegen erwiesen sich die Metallverbindungen CuCl , Cu_2O , HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{Oac})_2$ sowie Cadmium(II)salze, die wirksamen Katalysatoren für die α -Addition an Isonitrile darstellen, als weitgehend inaktiv, während Nickel(II)salze wohl auch hier hauptsächlich die Polymerisation der Hydroxyisocyanide katalysiert (vgl. I.A.7.)⁶⁾

Um Einblicke in den Mechanismus der metallkatalysierten Isomerisierung von 2- und 3-Hydroxyisocyaniden zu erhalten, wurde versucht, einzelne Zwischenstufen A, B und C (Schema 1) der Katalyse zu fassen. Durch stöchiometrische Umsetzung und Wahl geeigneter Metallverbindungen gelingt ihre Stabilisierung am Komplex.

In einem ersten Schritt erfolgt stets Koordination über den nucleophilen Isonitrilkohlenstoff ans Metall. (Schema 1, Schritt a) Mit dem Pentacarbonylmetail(0)-rest⁷⁾ gelingt es, die Katalysereaktion auf dieser Stufe der offenkettigen Verbindung (Form A) anzuhalten und die stabilen Komplexe $(\text{OC})_5\text{M-CNCHR-CHR-OH}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{W}$) in guten Ausbeuten zu isolieren. Wegen der zu geringen Aktivierung der Isocyanogruppe durch das Pentacarbonylmetail(0)-fragment läßt sich eine Cyclisierung des Isonitrilliganden (nach Stufe B, Schema 1) auch durch längeres Rückflußkochen in Chloroform nicht bewerkstelligen. Höherwertige Metalle wie Platin(II), Palladium(II) und Gold(III) erhöhen dagegen die elektrophilen Eigenschaften des Isonitrilkohlenstoffs, so daß nun ein intramolekularer nucleophiler Angriff der Hydroxygruppe erfolgen kann. Als Ergebnis dieser Addition resultieren überaus stabile Carbenkomplexe (Form B).

Tab. 3

Cyclisierungsprodukte von β - und γ -Hydroxyisocyaniden

Produkt	Ausgangssubstanz	Reaktionsdauer ^{a)}	Kp/Torr	IR (kapillar) ^{b)}	¹ H-NMR
	2-Isocyanäthanol	2-5 min	95.5°/760 mm	3070ss; 1630sst; 1088sst	CDCl ₃ : τ 3.20(s, CH, 1H); 6.02(m, C ₂ H ₄ , 4H)
	2-Isocyanobutanol	5 min	109°/760 mm	3070ss; 1631sst; 1083sst, b	τ 3.36(s, =CH, 1H); 5.73- 6.46 (m, CH ₂ + >CH, 3H); 8.70(m, CH ₂ -CH ₃ , 2H); 9.30(t, CH ₃ , 3H)
	1-Isocyanopropanol-2	5 min	99°/760 mm	3068ss; 1628sst; 1090sst	τ 3.50(s, =CH, 1H); 5.40- 6.00 (m, >CH, 1H); 6.17- 7.33(m, CH ₂ , 2H); 9.00(d, CH ₃ , 3H)
	3-Isocyanopropanol	60°, 1d	108.5-111.5°/ 760 mm	3050ss; 1651sst; 1133sst, 1112st	τ 3.30(s, =CH, 1H); 6.1(t, CH ₂ O, 2H); 6.9(t, CH ₂ -N, 2H); 8.43(m, CH ₂ CH ₂ , 2H)

^{a)} Die Isomerisierungen von jeweils ca. 30 mMol Hydroxyisocyanid wurden durch Zinkchlorid katalysiert.

^{b)} Die drei angegebenen Frequenzen [cm⁻¹] werden den ν (=C-H)-, ν (C=N)- und ν (C-O-C)-Schwingungen zugeordnet.

Setzt man Palladiumdijodid mit Isocyanopropanol (1:4) um, so kann die einsetzende Reaktion IR-spektroskopisch verfolgt werden. Eine Methylenchloridlösung des orangefarbenen Zwischenproduktes $J_2Pd(CNCH_2CH_2CH_2OH)_2$ (vgl. I.3.2.) zeigt im IR-Spektrum eine Bande bei $2234cm^{-1}$ neben einer Absorption bei $2150cm^{-1}$. Die höhere der beiden Banden ($\Delta\nu=84cm^{-1}$) ist der Valenzschwingung des koordinierten Isonitrils, die tiefere der des freien Hydroxyisocyanids zuzuordnen. Nach kurzer Zeit fällt aus der verblassenden Methylenchloridlösung ein weißer Niederschlag aus, der als entsprechender Dihydrooxazin-ylidenkomplex identifiziert wird. Im IR-Spektrum der überstehenden Methylenchloridlösung ist jetzt nur noch eine schwache Bande bei $2150cm^{-1}$ (überschüssiges freies Isonitril) zu beobachten. Damit konnte gezeigt werden, daß auch bei Metallen, die zwar Carbenliganden, nicht aber offenkettige Hydroxyisonitrilliganden stabilisieren können, die Katalysereaktion über Komplexe der Form A verläuft.

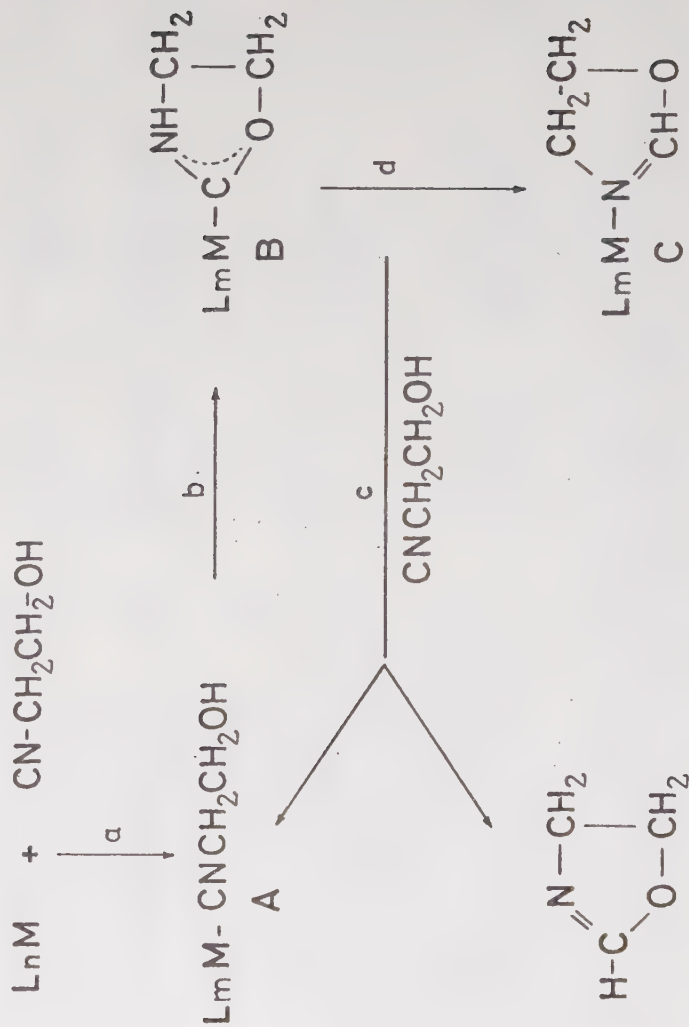
Komplexe des Typs C, nämlich N-koordiniertes Dichlorobis(Δ^2 -oxazolin)-zink(II) konnten bei der stöchiometrischen Umsetzung von Zink(II)-chlorid mit 2-Isocyanoäthanol isoliert werden. Das im Vergleich zu Palladium(II) und Platin(II) härtere Zink(II) vermag die Carbenform B nicht mehr zu stabilisieren⁸⁾; hier erfolgt vielmehr Tautomerisierung des Liganden und Bindungsisomerisierung ($Zn-C \rightleftharpoons Zn-N$) (Typ C, Schema 1).

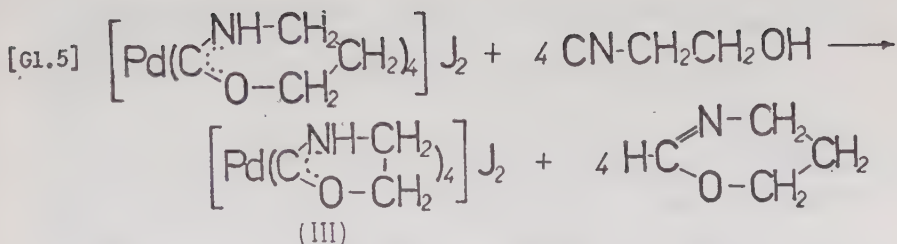
Überschüssiges Hydroxyisonitril kann nun in einem Substitutionsschritt c unter Rückbildung eines Komplexes A Δ^2 -Oxazolin (Δ^2 -5,6-Dihydro-4H-oxazin) freisetzen.

Erste Versuche zeigen, daß Carbenliganden in Tetrakis-carbenkomplexen auch durch Cyclohexylisonitril in Gegenwart von Hydroxylionen substituiert werden können. Ebenso könnte der Substitutionsschritt c durch Protonenabstraktion mittels Hydroxyisonitril aus den Carbenliganden eingeleitet werden. Die Substitution von Carbenliganden in Metallkomplexen erfordert im Allgemeinen energische Reaktionsbedingungen.^{9,10,11)} Durch Umsetzen einer katalytischen Menge $[Pd(\overline{CNH-CH_2CH_2CH_2O})_4]J_2$ mit β -Isocyanoäthanol ließ sich der Substitutionsschritt c beweisen: Nach Ablauf der Katalysereaktion konnte neben viel 2-Oxazolin auch der Komplex $[Pd(\overline{CNH-CH_2CH_2O})_4]J_2$ isoliert und charakterisiert werden. Der sechsgliedrige 5,6Dihydro-4H-oxazin-2-yliden-ligand wurde demnach durch Hydroxyisocyanid substituiert, das anschließend zum Oxazolidin-2-yliden-liganden cyclisiert.

Schema 1

Katalytische Isomerisierung von β -Isocyanoäthanol





1.3. Metallkomplexe mit Hydroxyisocyanidliganden

Wie aus Schema 1 zu ersehen ist, können Hydroxyisocyanide am Komplex in verschiedenen isomeren Formen A, B und C vorliegen. Im Folgenden sollen Komplexe des offenkettigen Typs A behandelt werden.

1.3.1. Kupfer(I)- und Silber(I)-Komplexe

Die Addukte $\text{MX} \cdot n \text{CNR}$ ($\text{R} = \text{CHR}-\text{CHR}'\text{OH}$; $\text{MX} = \text{AgCN}, \text{AgJ}, \text{CuCN}$) sind nur in Gegenwart von überschüssigem Hydroxyisonitril existent und wurden IR-spektroskopisch identifiziert. Beim Versuch ihrer Isolierung, beim Auswaschen oder beim Trocknen verlieren sie leicht Isonitril, so daß zumeist nur die isonitrilfreien Metallkomponenten zurückerhalten wurden.

Im IR-Spektrum (Tab.4) dieser Addukte treten sehr starke Banden bei 2222cm^{-1} ($\text{J-Ag-CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2220cm^{-1} ($\text{NC-Ag-CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), sowie bei 2217cm^{-1} ($\text{CuCN} + \text{Cu} + \text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) auf, die NC-Valenzschwingungen des koordinierten Isocyanids zuzuordnen sind. Die Bandenlage $2130-2230\text{cm}^{-1}$ ist charakteristisch für Isocyanidkomplexe des einwertigen Silbers. Komplexe dieser Art sind durchwegs labil.¹²⁾ Der definierte Kupfer(I)-komplex PPh_3CuCl konnte erstaunlicherweise mit Hydroxyisocyaniden nicht zur Reaktion gebracht werden, obwohl doch gerade Cu(I) α -Additionsreaktionen an freie Isonitrile besonders aktiv katalysiert.⁵⁾

1.3.2. Dijodobis(3-hydroxypropylisocyanid)-palladium(II)

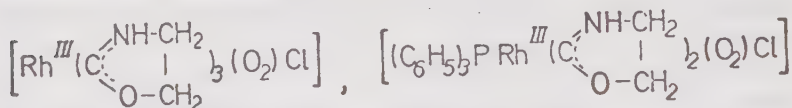
Obwohl Verbindungen des zweiwertigen Palladiums mit Hydroxyisonitrilen in der offenkettigen Form nicht stabil sind (vgl. 1.2.), sondern unter Bildung von Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)-Komplexen abreagieren, gelingt bei Verwendung von 3-Isocyanopropanol die Isolierung des Komplexes $\text{J}_2\text{Pd}(\text{CN}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$. Der Ringschluß zum Dihydrooxazinyllidenliganden erfolgt hier so langsam, daß dieses Zwischenprodukt als oran-

gerote Verbindung isoliert und charakterisiert werden konnte.

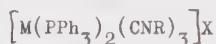
1.3.3. Versuche zur Isolierung von Rhodium(I)-komplexen der Hydroxyisocyanide

Rhodium(I)-verbindungen reagieren mit Hydroxyisocyaniden sowohl unter Bildung von offenkettigen Komplexen (Form A) als auch von Carbenkomplexen des Typs B (vgl. Schema 1). Sie stellen somit einen Grenzfall dar und bilden in Abhängigkeit von der Ligandenhülle und der Wahl der Reaktionsbedingungen einmal Komplexe mit offenkettigen Hydroxyisocyanidliganden, das andere Mal Oxazolidin-2-ylidenkomplexe.

Setzt man eine Methylenchloridlösung von Chlorotris(triphenylphosphin)-rhodium(I) an Luft oder in Sauerstoffatmosphäre mit 2-Isocyanoäthanol (1:4) um, so erhält man über die Farben grün, braun, rot und rotgelb schließlich eine gelbe Lösung, aus der sich hellgelbe Kristalle isolieren lassen. Diese zeigen im IR-Spektrum Absorptionen bei 3390cm^{-1} st, 1540cm^{-1} st, 1152cm^{-1} st bzw. 3390cm^{-1} sst,b, 1538cm^{-1} sst und 1136cm^{-1} st,b und sind somit als Carbenkomplexe anzusprechen, die jedoch noch wechselnde Mengen Triphenylphosphin enthalten.¹³⁾ Sie könnten möglicherweise folgende Struktur besitzen:



Führt man die gleiche Reaktion unter Stickstoff durch, so erhält man wieder eine gelbe Lösung. Nach Abfritten geringer Mengen eines blauschwarzen Feststoffes, der auf Grund des IR-Spektrums (3367cm^{-1} st, ν_{NH} ; 1538cm^{-1} m, $\nu_{\text{as}} \text{N}=\text{C}=\text{O}$; 1147cm^{-1} m,b, $\nu_{\text{s}} \text{N}=\text{C}=\text{O}$) koordiniertes Carben enthält, können mit Äther gelbe Kristalle aus der Lösung gefällt werden, in deren IR-Spektren die typischen Carbenbanden fehlen. Eine sehr starke Absorption bei 2167cm^{-1} (Tab. 4) zeigt das Vorliegen eines Isonitril-rhodium(I)-komplexes an, der in Übereinstimmung mit Analyse und Leitfähigkeitsmessungen (vgl. exp. Teil) als fünffachkoordiniertes Tris(2-isocyanoäthanol)bis(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorid $[(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]\text{Cl}$ anzusehen ist. Komplexe dieser Art sind



in der Literatur beschrieben worden.¹⁴⁾

Eine wässrige Lösung von $\text{RhCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ergibt bei der Umsetzung mit β -Isocyanoäthanol nach Zusatz von Tetraphenylborat einen Carbenkomplex mit den charakteristischen Banden im IR-Spektrum.

Die oxidative Addition von Jod an $[(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]\text{Cl}$ führt zu einem Rhodium(III)-Komplex, vermutlich $[(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{Cl}](\text{J}_3)_2$, der im IR-Spektrum eine sehr starke Bande bei 2222cm^{-1} aufweist, also weiterhin als offenkettiger Hydroxyisonitrilkomplex (jetzt des dreiwertigen Rhodiums) anzusprechen ist.¹⁵⁾ Addiert man dagegen HgCl_2 an denselben Komplex, treten nebeneinander sowohl Carbenbanden (1538cm^{-1} , s-m) als auch Hydroxyisocyanidbanden (2218cm^{-1} , st; 2247cm^{-1} Sch) auf.

des weiteren konnten Carbenkomplexe der Formel



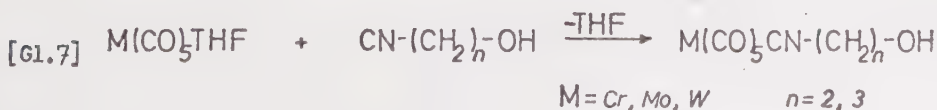
aus der Umsetzung von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ mit β -Hydroxyisocyanid in Methylenchlorid isoliert werden, obwohl streng unter Stickstoff gearbeitet wurde. Unter Gasentwicklung bildet sich hier zunächst ein blauschwarzer Feststoff ($3145\text{sst, b, cm}^{-1}$, $\downarrow \text{NH}$; $2217\text{sst, } \downarrow \text{NC}$; $1538\text{sst, } \downarrow \text{N} \equiv \text{C}=\text{O}$; $1148\text{sst, } \downarrow \text{N} \equiv \text{C}=\text{O}$) der nach Lösen in Wasser und Zugabe von Aceton in ein blaßgelbes, mikrokristallines Pulver übergeht.

I.3.4. Chrom(0)-, Molybdän(0)- und Wolfram(0)-verbindungen mit Hydroxyisonitrilen.

I.3.4.1. Synthese und Charakterisierung

Bekanntlich erfährt ein Isonitrilmolekül bei seiner Koordination an ein $(\text{OC})_5\text{Metall(0)}$ -Fragment (Metall = Cr, Mo, W) eine zu geringe Aktivierung gegenüber einem nukleophilen Angriff an der Isocyanguippe, alsdaß an diesen Metallfragmenten Carbenkomplexe gebildet werden können.¹⁶⁾ So sollten diese Pentacarbonylmetallfragmente ideal geeignet sein, die offenkettige Form der Hydroxyisocyanide, z.B.

$(\text{OC})_5\text{W-CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ zu stabilisieren. Die Synthese von Carbonylmetallverbindungen der Hydroxyisocyanide erfolgte durch Substitution von Tetrahydrofuran und Cycloheptatrien in $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ ¹⁷⁾ und $\text{M}(\text{CO})_3\text{C}_8\text{H}_7$ ¹⁸⁾. (Gl.7)



Tab. 4 Charakteristische IR-Daten [cm^{-1}] von 'offenkettigen' Hydroxyisocyanidkomplexen und einigen Reaktionsprodukten^a

Verbindung	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NC})$	$\nu(\text{C-O})$	Sonstige
$\text{NC-Ag-CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}^b$	3356 sst	2217 st	- ^c	2137 st [$\nu(\text{Cyanid})$]
$\text{J-Ag-CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	3448 sst	2227 sst	1068 st	
$\text{J}_2\text{Pd}(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	3400 m, sb	2234 sst	1038 st	
$[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]\text{Cl}$	3205 s	2167 sst	1092 st 1070 m-st	
(Tetrazolato)Co(salphen)- $\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$		2217 st		
(Tetrazolato)Co(salphen)- $\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$		2219 st		
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	3320 m, b	2178 st	1075 1055 m	2068 st [$\nu(\text{CO})$] 1929 sst
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	3300 m, b	2178 st	1075 1057 m	2070 st [$\nu(\text{CO})$] 1920 sst
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCHCH}_2\text{OH}$ C_2H_5	3400 m, b	2175 st	1052 m	2072 st [$\nu(\text{CO})$] 1920 sst
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	3220 st	2175 2150 sst	1075 1058 st	1915 1836 sst [$\nu(\text{CO})$]
$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	3310 s	2178 m-st	1042 s	2068 st [$\nu(\text{CO})$] 1940 sst
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	3450 m	2181 st	1051 m	2071 st [$\nu(\text{CO})$] 1930 sst
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CN}-(\text{CH}_2)_3\text{-O-}$ $\text{-CO-C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{-3,5}$		2185 st	1281 st	2068 st, 1927 sst, b [$\nu(\text{CO})$]; 1730 st [$\nu(\text{C=O})$]; 1545, 1350 st [$\nu(\text{NO}_2)$]
$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{CN}-(\text{CH}_2)_3\text{-O-}$ $\text{-CO-NH-C}_6\text{H}_5$		2190 st 2184 Sch	1224 st	3430 st [$\nu(\text{NH})$]; 2070 st, 1937 sst, b [$\nu(\text{CO})$]; 1737 [$\nu(\text{C=O})$]
$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{CN}-(\text{CH}_2)_3\text{-Cl}$		2187 st		2068 st, 1930 sst, b [$\nu(\text{CO})$]; 788 m [$\nu(\text{CCl})$]

^a in KBr

^b in Oxazolin suspendiert

^c von $\nu(\text{C-O-C})$ -Oxazolin Überlagert

Die erhaltenen Verbindungen des Typs $(OC)_5M-CN(CH_2)_n-OH$ sind farblose bis blaßgelbe, nadelförmige sublimierbare Produkte ($50-70^\circ C/HV$) und relativ stabil. Eine Cyclisierung der offenkettigen Form gelang bei diesen Komplexen weder durch längeres Erhitzen, noch durch Behandlung mit Basen (Erhöhung der Nukleophilie der Hydroxygruppe). Im letzteren Falle trat nach längeren Reaktionszeiten lediglich eine vollständige Zersetzung der Komplexe ein.

Der Carbonylbereich in den IR-Spektren (Tab.5) der Pentacarbonylmethyl(0)-hydroxyisocyanidverbindungen ist mit dem von nichtfunktionellen Alkylisocyanidderivaten praktisch deckungsgleich. Dies war zu erwarten, da die isolierte funktionelle Gruppe (OH) keinen Einfluß auf die Ligandeneigenschaften der Isonitrilgruppe ausüben sollte.

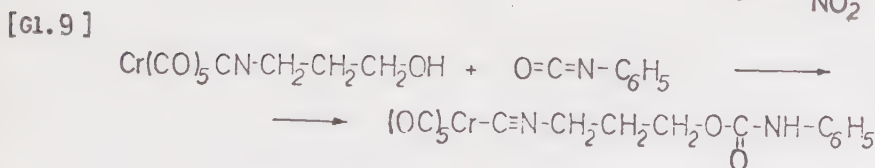
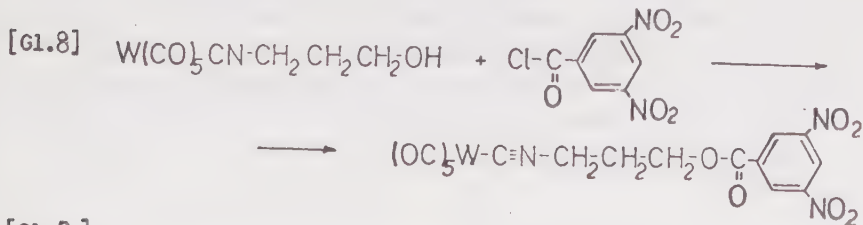
Die Massenspektren (Tab.6) zeigen einen für Verbindungen des Typs Pentacarbonylmethyl(0)-alkylisocyanid charakteristischen Zerfall. Eine Cyclisierung des Liganden zum Heterocyclus, die beim freien Liganden im Massenspektrometer vorrangig war (vgl. I.1.2.), spielt hier kaum mehr eine Rolle.

I.3.4.2. Reaktionen an koordinierten "offenkettigen" Hydroxyisonitrilen.

Die Isocyangruppe am Pentacarbonylmethylfragment ist "geschützt", so daß Reaktionen an der Hydroxylgruppe möglich sind, welche die freie Isocyangruppe zerstören würden.

Bei der Umsetzung von Pentacarbonylmethyl(0)hydroxyisocyanidkomplexen mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid konnte der 3,5-Dinitrobenzoesäureester am Komplex erzeugt und spektroskopisch nachgewiesen werden (Gl.8).

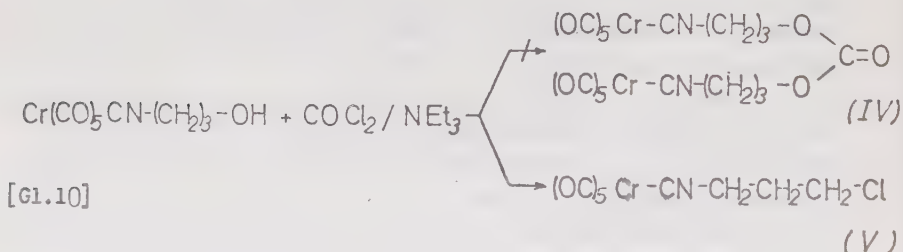
Die Umsetzung mit Phenylisocyanat lieferte den Phenylcarbaminsäureester des komplexgebundenen Isocyanalkohols (Gl.9).



Diese Reaktionen sind nicht nur ein Nachweis für das Vorhandensein einer freien Hydroxygruppe, sondern stellen zugleich Synthesen neuer funktioneller Isocyanide am Komplex dar.¹⁹⁾

Beim Versuch, 2-Isocyanalkoholkomplexe mittels Phosgen über eine Carbonatgruppierung zu verbrücken, und so einen zweikernigen Komplex des Kohlensäurebis(isocyanalkyl)esters (IV) zu synthetisieren, fiel stattdessen der entsprechende γ -Chlorisocyanidkomplex (V) in guten Ausbeuten an. Diese Substitution von OH durch Chlor kann auch mit Thionyl- bzw. Sulfonylchlorid durchgeführt werden (Gl.10).

Die Charakterisierung des Produktes erfolgt durch Analyse und IR-Spektrum, in dem die ν_{OH} - und die $\nu_{\text{C-O}}$ -Valenzschwingungen fehlen und dafür eine neue Bande bei 788cm^{-1} auftritt, die wir einer $\nu_{\text{C-Cl}}$ -Valenzschwingung zuordnen.



Die Synthese von freien Chlorisocyaniden ist problematisch,^{20,21)} da leicht Hydrolyse zu den entsprechenden Hydroxyisocyaniden und Folgeprodukten stattfindet. Gerade an diesem Beispiel zeigen sich die Vorteile einer Synthese am Komplex.

Eine einfache Verätherung der terminalen Hydroxygruppe in Pentacarbonylmethyl(0)-hydroxyisocyanidkomplexen mit Diazomethan gelingt, wie zu erwarten ist, nicht.

Tab.5 IR-Lösungsspektren ($\nu(\text{NC})$, $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]) von Pentacarbonyl-
hydroxyisocyanidkomplexen der VI b - Metalle

Verbindung	$\nu(\text{NC})$	$\nu(\text{CO})$	Lösungsmittel
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2172 s-m	2068 st $[\text{A}_1]$ 1947 sst $[\text{E}]$	CHCl_3
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2164 s	2065 m $[\text{A}_1]$ 1954 sst $[\text{E}]$ 1930 st $[\text{A}_1']$ 1918 s $[\text{B}_1]$	Cyclohexan
— " —	2171 s-m	2068 st $[\text{A}_1]$ 1948 sst $[\text{E}]$	CHCl_3
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2177 m	2067 m-st $[\text{A}_1]$ 1930 sst $[\text{E}]$	Hostaflon
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2172 s-m	2068 st $[\text{A}_1]$ 1947 sst $[\text{E}]$	CHCl_3

I.4. Metallkomplexe mit Oxazolidin-2-yliden-, 4-Äthyloxazolidin-2-yliden-, 5-Methyloxazolidin-2-yliden- und 5,6-Dihydro-4H-oxazin-2-yliden-Liganden

Setzt man Metallverbindungen, die sowohl zur Aktivierung der Isocyangruppe, als auch zur Stabilisierung von Carbenliganden geeignet sind, mit stöchiometrischen Mengen an Hydroxyisocyaniden um, bilden sich bevorzugt Oligocarbenkomplexe. Metalle, die diesen Anforderungen genügen, sind Palladium(II), Platin(II), Nickel(II), Gold(I), Gold(III), sowie mit gewissen Einschränkungen auch Quecksilber(II) und Platin(0).

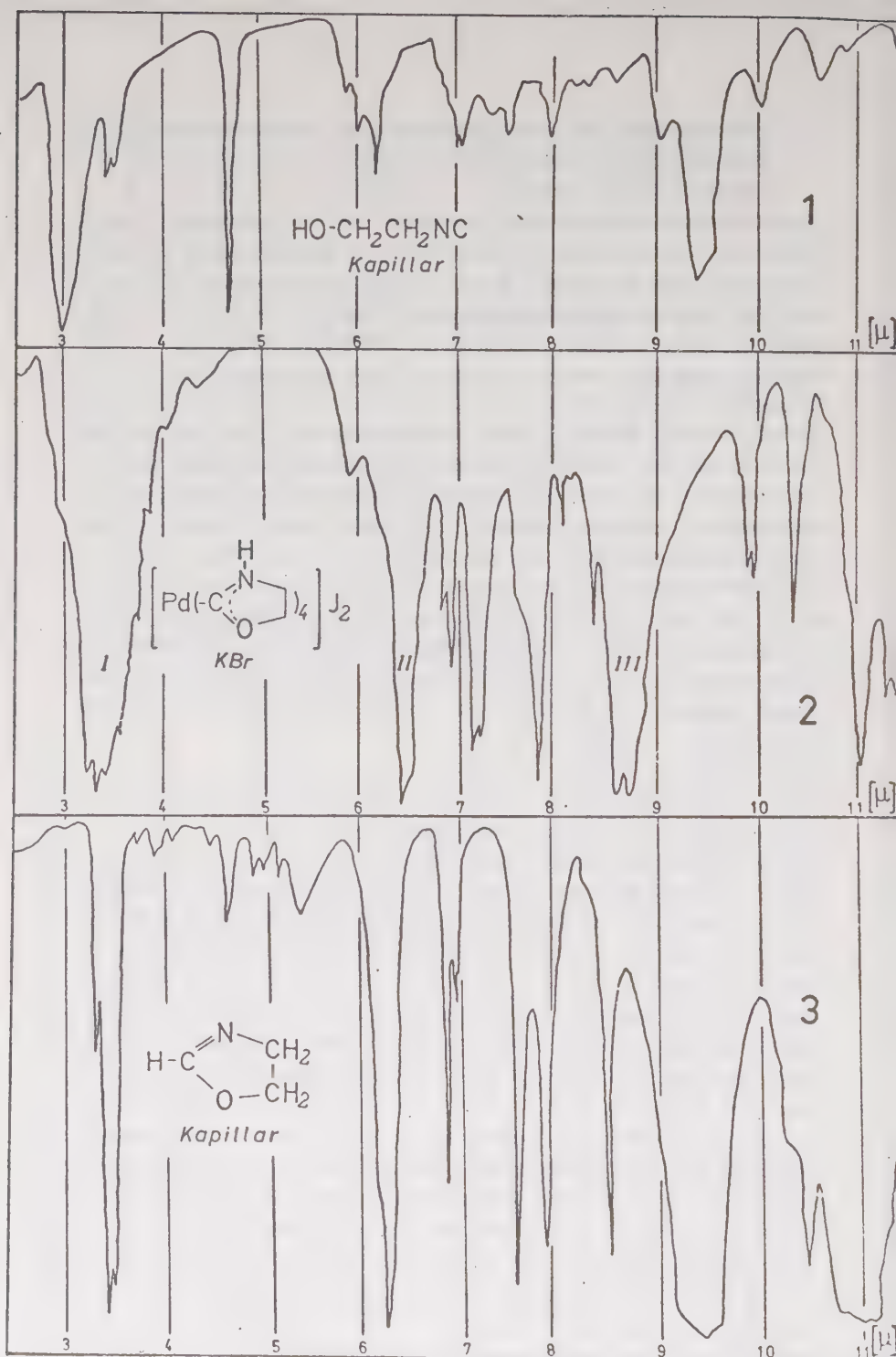
Bei der Bildung dieser Oligocarbenkomplexe werden sämtliche anderen Liganden aus der Koordinationssphäre des Metalls verdrängt. Die Leichtigkeit, mit der diese Carbenadditionen ablaufen (Raumtemperatur, Normaldruck, verdünnte Lösungen), ist darauf zurückzuführen, daß der nucleophile Reaktionspartner der Isocyangruppe im selben Molekül vorliegt (Entropieeffekt). Dagegen erfordert die intermolekulare Reaktion zwischen koordinierten Isocyaniden und Alkoholen in den meisten Fällen energische Reaktionsbedingungen.²²⁾ Daß mit β - und γ -Hydroxyisocyaniden fast ausschließlich Oligocarbenkomplexe gebildet werden, beruht dagegen sicherlich auf dem starken trans- (bzw. cis-) Effekt des gebildeten Carbenliganden.²³⁾

I.4.1. Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)- und Tetrakis(5,6-dihydro-4H-oxazin-2-yliden)-palladium(II)-komplexe

Bei der Zugabe von 2-Isocyanoäthanol zu einer Suspension von Palladiumjodid in Methylenchlorid tritt augenblicklich eine Gelbfärbung auf, die innerhalb weniger Minuten wieder verblaßt. Aus der nunmehr fast farblosen Lösung fällt ein mikrokristalliner weißer Niederschlag (VI) aus.

Aufschluß über den Reaktionsablauf wird aus einer Gegenüberstellung der IR-Spektren von 2-Isocyanoäthanol, VI, und Δ^2 -Oxazolin als dem Endprodukt der katalytischen Isomerisierung (vgl. I.2.) erhalten. (vgl. nun Abb. 1)

Anstelle der OH-Valenzschwingung bei 3400cm^{-1} tritt in Spektrum 2 eine neue, intensive und strukturierte Bande (I) bei 3175cm^{-1} auf, die offenbar auch den $\gamma(\text{CH})$ -Bereich umfaßt (vgl. Spektrum 3). Die γNC -Valenzschwingung fehlt hier, wie auch im Oxazolin. Weiterhin fehlt in Spektrum 2 die Absorption bei 1050cm^{-1} des freien Isonitrils,

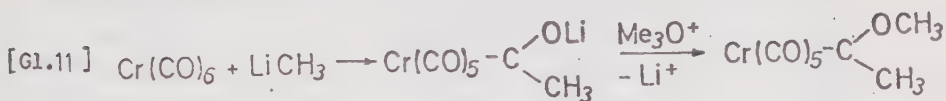


Abbild.1 IR-Spektren von β -Isocyanoäthanol und seiner Reaktionsprodukte

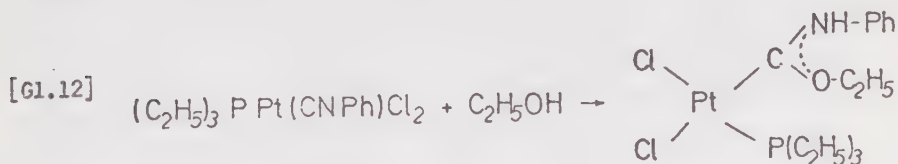
die einer ν -(C-O)-Schwingung zuzuschreiben ist. Die neue Bande bei 1170cm^{-1} (III) ist im freien Oxazolin ebenfalls vorhanden. Eine starke Bande bei 1560cm^{-1} (II) im Spektrum des Palladiumkomplexes, die im freien Isonitril nicht zu beobachten ist, steht vermutlich mit der (C=N)-Absorption im freien Oxazolin bei 1630cm^{-1} in Zusammenhang.

Nach der Elementaranalyse von VI entfallen vier Hydroxyisocyanideinheiten auf ein Molekül Palladiumjodid. Leitfähigkeitsmessungen der in Wasser und Methanol gut löslichen, in allen anderen Lösungsmitteln praktisch unlöslichen Verbindung, zeigen das Vorliegen eines 2:1-Elektrolyten an. Somit ist der weiße Palladiumkomplex VI als dikationischer Tetrakis-carbenkomplex mit zwei Jodidgegenionen zu formulieren, was insbesondere auch durch eine mittlerweile ausgeführte Röntgenstruktur am Dichlorid bestätigt wird.²⁴⁾

Den ersten Carbenkomplex, der als solcher erkannt wurde, erhielten Fischer und Maasböl bereits 1964 durch Addition von Lithiummethyl an Hexacarbonylchrom.²⁵⁾



Carbenkomplexsynthesen, ausgehend von koordiniertem Isonitril und Alkohol sind bekannt; schon 1968 erhielten Chatt und Richards^{26,27a,b,c)} auf diesem Wege Dichloro(triäthylphosphin)(methoxy(N-phenylamino)carben)-platin(II). (Gl.12)

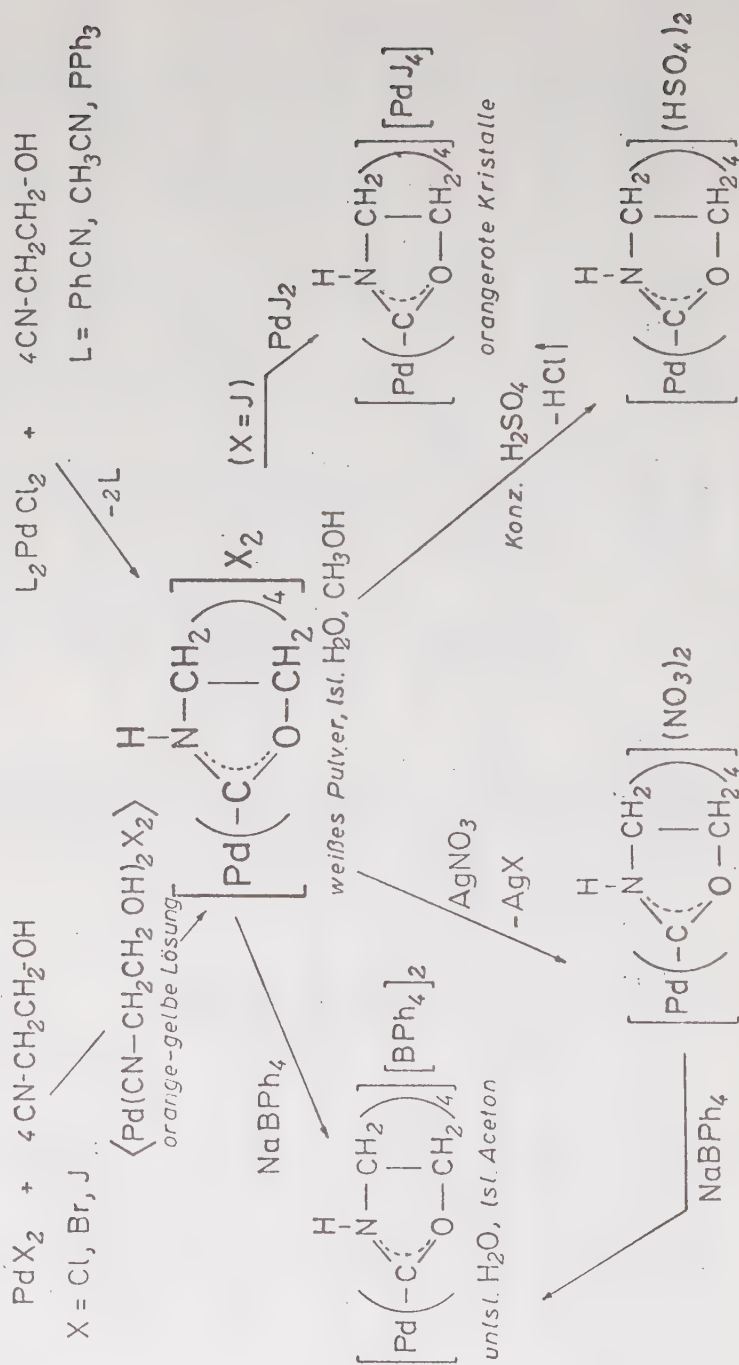


Homogene Tetrakis-carbenkomplexe am Palladium(II) und Platin(II) konnten bisher lediglich bei der Umsetzung von Tetrakisisonitril-komplexen mit Methylamin synthetisiert werden.²⁸⁾

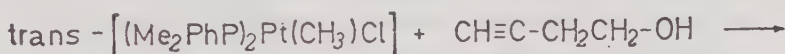
Die wohl am besten mit der hier diskutierten 1,2-Addition der Hydroxyisocyanide zu vergleichende Carbenkomplexsynthese stammt

Schema 2

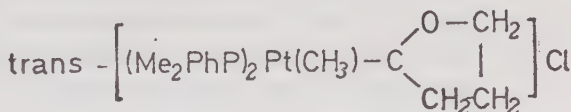
Reaktionsweisen von Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)palladium(II)



von Clark und Chisholm ²⁹⁾ und führt nur zu Monocarbenkomplexen. Ein an Platin(II) koordiniertes Hydroxyacetylen schließt sofort den Ring zum 2-Oxacyclopentylidenliganden. (Gl.13)



[Gl.13]



Die alkylsubstituierten 2-Hydroxyisocyanide $\text{CN}-\text{CH}(\text{Et})\text{CH}_2\text{OH}$ und $\text{CN}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ bilden mit höherwertigen Metallen wie z.B. Platin(II) und Palladium(II) ebenfalls rasch die entsprechenden substituierten Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)-komplexe. Allerdings sind mit diesen Isonitrilen auch gemischte Phosphin-Carben-Komplexe am Platin zugänglich, wenn sie im Unterschluß eingesetzt werden.

Eine noch deutlicher reduzierte Reaktionsfreudigkeit zeigt 3-Isocyanopropanol. Bei der Umsetzung von $\text{CN}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ mit Metallverbindungen wie Palladiumjodid oder Palladiumbromid beträgt die Reaktionszeit trotz Anwendung eines Überschusses (1:5) an 3-Isocyanopropanol mehrere Stunden. Aus der auch hier schließlich farblosen Lösung scheiden sich kleine farblose Kriställchen aus, die ebenfalls nur wasser- bzw. methanollöslich sind.

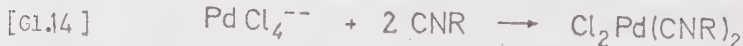
Setzt man eine Suspension von Dichlorobis(triphenylphosphin)-palladium(II) in Äthanol/Chloroform mit 3-Isocyanopropanol um, so können aus der alsbald gebildeten farblosen Lösung gelbgrüne Nadeln isoliert werden, die auf Grund des Spektrums und der Analyse als $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2(\overline{\text{CNH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}})$ zu formulieren sind.

Auch in den IR-Spektren (Tab.9) der Tetrakis(5,6-dihydro-4H-oxazin-2-yliden)-komplexe sind die charakteristischen "Carbenbanden" I, II, III (vgl. Abb.1) vorhanden. Die $\nu_{\text{as}} \text{N}=\text{C}=\text{O}$ ist im Vergleich zur entsprechenden Bande bei den Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)-komplexen um $\text{ca. } 30\text{cm}^{-1}$ nach höheren Wellenzahlen verschoben, während die $\nu_{\text{s}} \text{N}=\text{C}=\text{O}$ um etwa 30cm^{-1} langwelliger zu finden ist. Dieser geringe Effekt dürfte vermutlich sterische Gründe haben. Die Überlappung der p_z -Orbitale am

$$\text{M} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} - \text{CH}_2 \\ \searrow \text{O} - \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$$

¹H-NMR-Spektren konnten nur in D₂O aufgenommen werden. Im Falle der Retrakis(oxazolidin-2-yliden)komplexe werden lediglich zwei schlecht aufgelöste Signale bei τ =5.75m und 6.80m (1:1) ppm beobachtet. Ein NH-Signal war wegen des H/D-Austausches nicht zu erwarten.

Die Umsetzung von Natriumtetrachloropalladat(II) mit 2-Isocyanoäthanol liefert sofort ein braunes Produkt, welches sich beim Behandeln mit Wasser in ein kristallines weißes umwandelt. Auf Grund seiner Schwerlöslichkeit und seines IR-Spektrums muß es als $[\text{Pd}(\overline{\text{CNH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}})_4][\text{PdCl}_4]$ angesehen werden, das auch durch längeres Kochen in Chloroform nicht in den isomeren Komplex $\text{Cl}_2\text{Pd}(\overline{\text{CNH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}})_2$ umgelagert werden kann. Nichtfunktionelle Isonitrile bilden dagegen im Allgemeinen Neutralkomplexe der Form $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{CNR})_2$.⁶⁾ (Gl.14)



I.4.2. Die Molekülstruktur von Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)-palladium-dichlorid

Die Röntgenstrukturanalyse wurde an einem aus Methanol/Aceton erhaltenen Einkristall durchgeführt und bestätigt die angenommene Struktur der Verbindung. Das Zentralmetall Palladium ist von vier nahezu gleichen fünfgliedrigen heterocyclischen Ringen umgeben. Die für d^8 -Komplexe geforderte quadratisch planare Anordnung der ans Metall koordinierten Ligandenatome ist nahezu optimal erfüllt.

Die Carben-Fünfringe sind weitgehend planar gebaut und stehen nahezu senkrecht auf dieser " PdC_4 "-Koordinationssebene. Dadurch wird eine effektive Abschirmung des Metalls oberhalb bzw. unterhalb der Koordinationssebene gewährleistet, auf die auch zum Teil die Stabilität des komplexen Kations zurückzuführen sein dürfte.

Auf Grund der gefundenen Metall-C(Carben)-Bindungsabstände ist eine Metall-Carben Rückbindung ($d_{\pi}-p_{\pi}$) weitgehend auszuschließen.

Die kurzen $H \cdots Cl$ Abstände von 2,35 und 2,41 Å weisen auf das Vorliegen starker $NH \cdots Cl$ Wasserstoffbrücken hin. Solche Brücken waren bereits auf Grund der verbreiterten, langwellig verschobenen ν_{NH} -Absorptionen in den IR-Spektren der Carbenkomplexe zu fordern.

Die Geometrie des Komplexes ist aus Abb.2 zu entnehmen; die Bindungsabstände und Winkel sind in den Tabellen 7a, 7b angegeben.

Tab.7a Ausgewählte Bindungsabstände [Å]

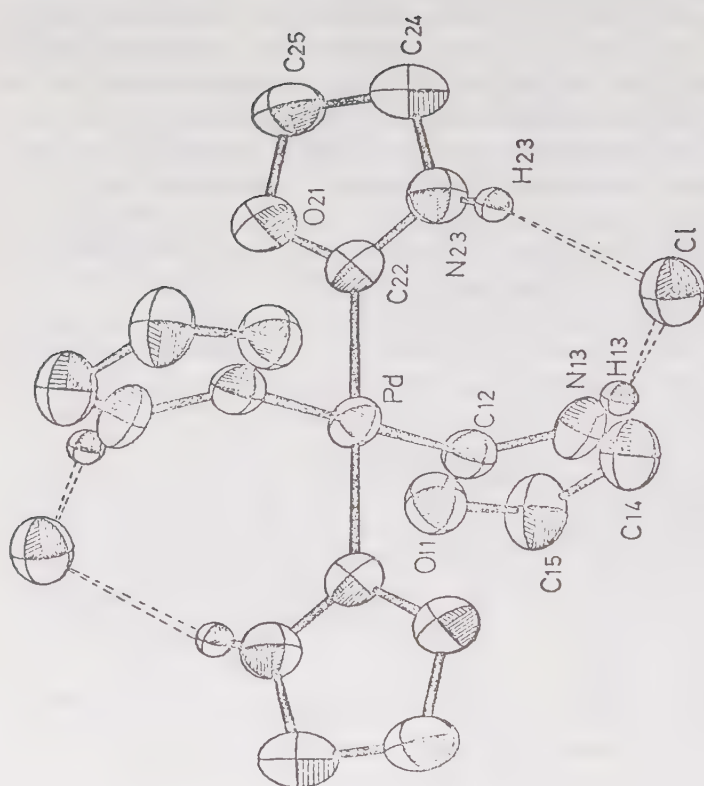
Pd - C(12)	2.025	Pd - C(22)	2.015
C(12) - O(11)	1.320	C(22) - O(21)	1.320
O(11) - C(15)	1.491	O(21) - C(25)	1.491
C(15) - C(14)	1.439	C(25) - C(24)	1.456
C(14) - N(13)	1.480	C(24) - N(23)	1.476
N(13) - C(12)	1.299	N(23) - C(22)	1.287
N(13) - H(13)	0.898	N(23) - H(23)	0.829

geschätzte Standardabweichung max. ± 0.01 Å

Tab.7b Ausgewählte Winkel [°]

C(22) - Pd - C(12)	89.6	N(23) - C(22) - O(21)	109.1
N(13) - C(12) - O(11)	109.3	C(22) - O(21) - C(25)	110.2
C(12) - O(11) - C(15)	109.7	O(21) - C(25) - C(24)	104.8
O(11) - C(15) - C(14)	105.5	C(25) - C(24) - N(23)	101.1
C(15) - C(14) - N(13)	101.5	C(24) - N(23) - C(22)	114.6
C(14) - N(13) - C(12)	113.6		

geschätzte Standardabweichung max. $\pm 0.2^\circ$



Abbild. 2

I.4.3. Reaktionen von Azidokomplexen mit Hydroxyisonitrilen

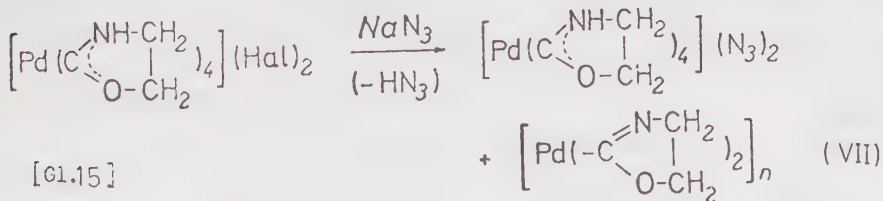
Azidokomplexe wie $(PPh_3)_2Pd(N_3)_2$ reagieren mit elektronenreichen Isonitrilen rasch zu stabilen Tetrazol-5-ato-komplexen.³⁰⁾ Für die Hydroxyisonitrile bestehen darüberhinaus noch weitere Reaktionsmöglichkeiten, nämlich

- a) Substitution sämtlicher Liganden unter Bildung der dikationischen Tetrakiscarbenkomplexe (vgl. I.4.1) und
- b) Substitution der Triphenylphosphinliganden und Bildung von Bis(tetrazolato)bis(carben)-palladium-komplexen.

Wir fanden, daß im Fall von 3-Isocyanopropanol b) beschritten wird. Die Reaktionsprodukte der 2-Isocyanalkohole bedürfen noch genauerer Klärung, aber auch hier weist der hohe Stickstoffgehalt der Produkte und die Abwesenheit von $\nu'_{as}(N_3)$ -Banden im IR-Spektrum * auf einen analogen Reaktionsverlauf b) hin.

I.4.4. Reaktionen am Carbenliganden: Umsetzung mit Basen

Neben den in Schema 2 dargestellten Reaktionen, bei denen lediglich die Gegenionen ausgetauscht wurden, sind prinzipiell auch Reaktionen am Carbenliganden denkbar. Setzt man die Tetrakiscarbenkomplexe von Palladium(II) mit Azidionen um, so tritt nicht nur ein Austausch der Gegenionen durch Azid ein, sondern auch eine Deprotonierung der Carbenliganden infolge der basischen Eigenschaften des Azidions. Dabei entstehen polymere Verbindungen, die wir als Komplexe mit carbanionischen Liganden (VII) (Gl.15) formulieren.



Diese unlöslichen Verbindungen halten oftmals Lösungsmittel (Wasser, Methanol) fest und geben es selbst bei höheren Temperaturen nicht ab.

* In IR-Spektrum ist stets eine schwache Azidbande zu sehen, die aber vermutlich nur eine Verunreinigung durch Azid anzeigt.

Tab.8 Charakteristische IR-Daten [cm^{-1}] von Komplexen mit unsubstituierten und alkylsubstituierten Oxazolidin-2-yliden-Liganden^{a)}

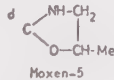
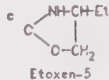
Verbindung	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{CS}}(\text{N}=\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{N}}(\text{N}=\text{C}=\text{O})$	Sonstige Absorpti
<u>Rhodiumkomplex</u>					
[Rh(oxen-5)]Cl ^b	3320sst, sb, strukturiert	— „ —	1552sst	1162Sch, 1150sst	
<u>Palladiumkomplexe</u>					
[Pd(oxen-5)]Cl ₂ ^b	3142, 3060sst, b	2977, 2942 2841s, b	1562sst	1170 1155 sst	
[Pd(oxen-5)]Br ₂ ^b	3153, 3065sst, b	2975, 2945 2840s, b	1560sst	1169 1153 sst	
[Pd(oxen-5)]J ₂ ^b	3175, 3087sst, b	2973, 2950 2905s, b	1559sst	1171 1152 sst	
[Pd(oxen-5)] ₂ [PdCl ₄] ^b	3205sst, 3082m	2975, 2955 2850 s	1552 sst	1192 Sch, 1183 st 1166 sst	331, 305 s-m [v(PdCl)]
[Pd(oxen-5)] ₂ [PdJ ₄] ^b	3292 st	2968, 2930 2900 s	1548 sst 1543 Sch	1148 sst	
[Pd(oxen-5)] ₂ [B(C ₆ H ₅) ₄] ₂ ^b	3390 Sch, 3324 m	3055, 2995 2985 s	1551 Sch 1544 sst	1153 st	
[Pd(oxen-5)] ₂ (HSO ₄) ₂ ^b	3148, 3070sst, b	2975, 2950s	1561 sst	1170 1150 st	ca. 1180 b [v(SO ₄)]
[Pd(Etoxen-5)]Cl ₂ ^c	3015 sst, sb, strukturiert		1547 sst	1172 sst	
[Pd(Etoxen-5)]Br ₂ ^c	3030 sst, sb, strukturiert		1545 sst	1174 sst	
[Pd(Etoxen-5)]J ₂ ^c	3140 sst, b 3045 st	2983 m, 2935 2875 s	1545 sst	1173 sst	
[Pd(Etoxen-5)] ₂ ( ₂) ^c	3125 st	2941 sst	1536 sst	1163 st	3390m [v(OH)] 2041m [v(N ₂)] = R _{os}
[Pd(Moxen-5)]Cl ₂ ^d	3030 sst, strukturiert		1555 sst	1170 Sch 1160 sst	
[Pd(Moxen-5)]Br ₂ ^d	3150, 3057 sst, sb, strukt.		1557 sst	1171 Sch 1165 sst	
[Pd(Moxen-5)]J ₂ ^d	3170 sst 3068 st	2975, 2924 s	1550 sst	1170 Sch 1157 sst	
[Pd(Moxen-5)] ₂ [PdCl ₄] ^d	3030 sst, sb, strukt.		1555 sst	1168 Sch 1157 sst	
[Pd(Moxen-5)] ₂ [B(C ₆ H ₅) ₄] ₂ ^d	3370 Sch 3338 st	3055 m, 3035 2998, 2980 s 2930 ss	1537 sst	1175 Sch 1160 sst	
<u>Platinkomplexe</u>					
[Pt(oxen-5)]Cl ₂ ^b	3153, 3062 sst	2975 m, 2943 2843 s	1565 sst	1172 1155 sst	
[Pt(oxen-5)](BF ₄) ₂ ^b	3160, 3070 sst	2978, 2955m-s	1567 sst	1152, 1170 sst	1080sst, b [v(B
[Pt(oxen-5)] ₂ [B(C ₆ H ₅) ₄] ₂ ^b	3385 Sch, 3325 st	3055 st 2999, 2985 m	1546 sst	1155 sst, 1147 Sch	
[Pt(oxen-5)] ₂ (I ₂) ₂ ^b	3012 sst, sb, strukt.		1548 st	1155 sst, 1147 Sch	2033 sst [v(N ₂)]
[Pt(oxen-5)] ₂ [PtCl ₄] ^b	3375, 3230 sst 3135 sst-st	2975, 2960 2900 m-st	1575 sst 1543 sst	1147 sst	318 sst-st [v(Pt
[Pt(oxen-5)] ₂ Cl ₄ ^b	3325 sst-st 3260 Sch	2987 ss	1600 Sch 1577 sst 1555 Sch	1183, 1155 sst	328 st-sst [v(Pt
[Pt(oxen-5)] ₂ ( ₂) ^b	3420, 3160 3065 m	2963, 2891 s	1563, 1542 sst	1557, 1138 st, 1047 st	
[Pt(itoxen-5)]Cl ₂ ^c	3165, 2930 sst, sb, strukt.		1573 st 1547 sst	1192 st, 1171 sst	
[Pt(Etoxen-5)] ₂ [PtCl ₄] ^c	3230 sst, b	2960 m, 2930 s-m 2875 s	1575 st 1547 sst	1190 sst 1165 st	310 m-st [v(Pt-

Fortsetzung Tab. 8

Verbindung	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{C}=\text{O})$	$\nu_s(\text{N}=\text{C}=\text{O})$	Sonstige Absorptionen
$[\text{Pt}(\text{Etoxen-5})_2(\text{PPh}_3)_2\text{NCS}]^{\text{c}}$ SCN^-	3120 s	2960, 2920, 2800 s	1557 st	1168 st	2054, 2109 est $[\nu(\text{NCS})]$
$[\text{Pt}(\text{Hoxen-5})_2\text{Cl}_2]^{\text{d}}$	3025 est, sb, strukt.		1558 est	1170 Sch, 1159 est	
$[\text{Pt}(\text{Hoxen-5})_2][\text{PtCl}_4]^{\text{d}}$	3230 est, b	2980 s-m, 2930, 2898 s	1549 est	1193 st, 1160 est	2250 s Rest $[\nu(\text{CN})]$ 313 m-st $[\nu(\text{PtCl})]$
$[\text{Pt}(\text{Hoxen-5})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]\text{Cl}^{\text{d}}$	3420 st, b	3000 st, sb	1560 est	1163 st-est	
$[\text{Pt}(\text{Hoxen-5})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$	3400 m, b	3055 m 2990, 2930 s	1548 m	1171 m	1062 est $[\nu(\text{BF}_4)]$
$[\text{Pt}(\text{Hoxen-5})\text{Cl}_2]^{\text{d}}$	3270 st, sb	2960 m 2930 s	1583 est, b	1205 1185 st	342 328 st $[\nu(\text{Pt-Cl})]$
<u>Goldkomplexe</u>					
$\text{Au}(\text{oxen-5})\text{Cl}_2^{\text{b}}$	3280 st, b 3150 Sch	2999, 2890 s	1591 est	1200 Sch, 1190 est	356 est $[\nu(\text{Au-Cl})]$
$\text{Au}(\text{oxen-5})\text{Cl}^{\text{b}}$	3410 ss	2945, 2970, 2870 s	1533 est	1150 est	348 s $[\nu(\text{Au-Cl})]$
$[\text{Au}(\text{oxen-5})_2]\text{Cl}^{\text{b}}$	2930 est, sb, strukt.		1558 est	1182, 1169 est	
$[\text{Au}(\text{oxen-5})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^{\text{b}}$	3378 Sch, 3330 est	3060 st, 2950, 2980 m	1557 est, b	1172 est, b	
$[\text{Au}(\text{oxen-5})_2]\text{PF}_6^{\text{b}}$	3356 s	2976, 2899 s	1590 st	1183 m-st, b	844 est, b $[\nu(\text{PF}_6)]$
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Au}(\text{oxen-5})]\text{Cl}^{\text{b}}$	2990 est, sb, strukt.		1558 est	1182 st, 1170 Sch	
$[\text{Au}(\text{oxen-5})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}^{\text{b}}$	3038 est, sb, strukt.		1552 est	1180 est, 1170 st	3460 s, b $[\nu(\text{CH})]$
<u>Nickelkomplexe</u>					
$[\text{Ni}(\text{oxen-5})_2](\text{ClO}_4)_2^{\text{b}}$	3160 est, b, strukt.		1555 est	*	1115 est, sb $[\nu(\text{ClO}_4)]$
$[\text{Ni}(\text{oxen-5})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2^{\text{b}}$	3380 Sch, 3320 st	3055 m, 2999, 2980 s	1540 m	1150 m	
$[\text{Ni}(\text{Etoxen-5})_2](\text{ClO}_4)_2^{\text{c}}$	3320 st, 3130, 3020 est	2970, 2935 st	1541 est	*	1119 est, sb $[\nu(\text{ClO}_4)]$
$[\text{Ni}(\text{Etoxen-5})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2^{\text{c}}$	3509, 3279 m	3030 m, 2941 m-s	1527 st	1161 st, b	
$[\text{Ni}(\text{Etoxen-5})_2](\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{c}}$	3330 st, 3000 est, sb, strukt.		1542 est	*	3450 s, b $[\nu(\text{OH})]$ 1625 s $[\delta(\text{OH})]$ 1119 est, sb $[\nu(\text{ClO}_4)]$
<u>Quecksilberkomplexe</u>					
$[\text{Hg}(\text{oxen-5})_2]\text{Cl}^{\text{b}}$ oder $\text{Hg}(\text{oxen-5})\text{Cl}$	3257 m	2959, 2874 ss	1582 Sch, 1543 est	1179 est	

* Absorption ist von der Absorption des ClO_4 verdeckt

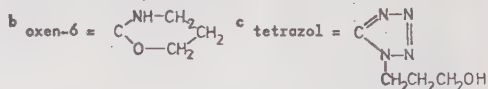
^a in KBr



Tab. 9

IR-Absorptionen [cm^{-1}] von Metallkomplexen mit 5,6-Dihydro-4H-oxazinyliden-Liganden^c

Komplex	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{C}=\text{O})$	Sonstige Banden
$[\text{Pd}(\text{oxen-6})_4]\text{Cl}_2$ ^b	3160 3080 st	2975, 2850 2750 s	1580 Sch 1560 sst	1155 st	
$[\text{Pd}(\text{oxen-6})_4]\text{Br}_2$	3170 3075 st	2980, 2950 2750 s	1570 sst	1160 1150 st	
$[\text{Pd}(\text{oxen-6})_4]\text{J}_2$	3190 st 3090 m	2982, 2928 2875 s	1573 sst	1158 1146 st	
$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{oxen-6})\text{Cl}_2]$	3420 s	3070 Sch, 3055 2985, 2960, 2885 s	1576 Sch 1569 sst	1142 Sch 1130 st	307, 331 m [$\nu(\text{Pd})$]
$[\text{Pd}(\text{oxen-6})_2(\text{tetrazol})_2]$ ^c	3192 3090 st 3038 m	2980, 2915 2890 st, b	1576 sst	1162 1147 st	3420 s [$\nu(\text{OH})$]
$[\text{Pt}(\text{oxen-6})_4]\text{Cl}_2$	3200 3110 st	2980 m, 2920 Sch 2755 s	1575 sst	1160 1150 st	
$[\text{Au}(\text{oxen-6})\text{Cl}_2]$	3275 m 3190 Sch	2950 s	1611 sst	1183 st	357 st [$\nu(\text{AuCl}_2)$]
$[\text{Au}(\text{oxen-6})\text{Cl}]$	3340 s, b 3125 s	2900 m, b	1617 sst	1185 st	
$[\text{Au}(\text{oxen-6})_2]\text{Cl}$	3143 m 3090 st	2995, 2935 2890 st	1586 sst 1577 Sch	1176 st 1162 sst	326 s [$\nu(\text{Au-Cl})$]

^a in KBrTab. 10 Charakteristische IR-Daten [cm^{-1}] von Komplexen mit dem Δ^2 -oxazolin-2-ato-Liganden

Verbindung	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{C}=\text{O})$	Sonstige Absorptionen
$[\text{Pd}(\text{CN-CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	2970, 2899 s	1555 sst	1121, 1081 sst	3420 st, b [$\nu(\text{OH})$]
$[\text{Pd}(\text{CN-CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2970, 2895 s	1551 sst	1113 Sch, 1085 st	3410 sst, sb [$\nu(\text{OH})$]
$[\text{Pd}(\text{CN-CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]$	2970, 2890 m	1550 sst, b	1110 Sch, 1082 sst	
$[\text{Au}(\text{CN-CH}_2\text{CH}_2\text{O})]$	2950, 2875 s	1530 sst	1152 st	
$[\text{Hg}(\text{CN-CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Cl}]$	3002, 2970, 2904 s	1570 Sch 1549 sst	1178, 1160 sst	340 st [$\nu(\text{Hg-Cl})$]

Die "carbanionischen" Komplexe (VII) lassen sich gezielter durch Reaktion der Tetrakis(carben)-palladiumkomplexe mit wässrigen Ammoniaklösungen unter Lichtausschluß gewinnen. Die entstehenden Komplexe sind in Lösung lichtempfindlich und zersetzen sich unter Abscheidung von metallischem Palladium. Mit primären (CH_3NH_2), sekundären ($\text{HN}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$) und tertiären (NEt_3 , Chinolin) Aminen sind die Komplexe bei Raumtemperatur nicht zur Reaktion zu bringen, beim Rückflußkochen erfolgt Zersetzung. Die Reaktion mit KOH führt auch im Dunkeln rasch zur Abscheidung von Palladium.

In den IR-Spektren (Tab. 10) der weißen carbanionischen Komplexe sind die aus νNH , $\nu(\text{NH}\cdots\text{Cl})$ und νCH zusammengesetzten Absorptionen im Bereich $3100\text{--}3200\text{cm}^{-1}$ verschwunden. Die breiten Banden bei 3400cm^{-1} sind vermutlich den OH-Valenzschwingungen des Kristall-Lösungsmittels (Wasser, Methanol) zuzuordnen. Die $\nu_{\text{as}}^{\text{N}=\text{C}=\text{O}}$ ("Carbenbande") ist praktisch lagegleich geblieben, während die $\nu_{\text{s}}^{\text{N}=\text{C}=\text{O}}$ um ca. 80cm^{-1} langwellig verschoben wird und damit in den Bereich der $\nu\text{C}=\text{O}-\text{C}$ des freien Oxazolins kommt.

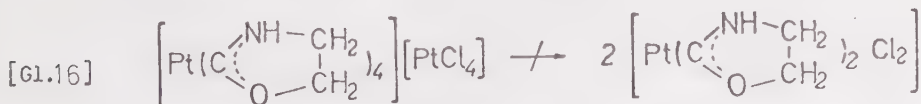
I.4.5. Platin(II)-Komplexe mit Oxazolidin-2-yliden-, alkylsubstituierten Oxazolidin-2-yliden- und 5,6-Dihydro-4H-oxazin-2-ylidenliganden

Hydroxyisocyanide reagieren auch mit Platinverbindungen rasch zu Tetrakis(carben)-komplexen. Eine Übersicht über die Chemie gibt Schema 3:

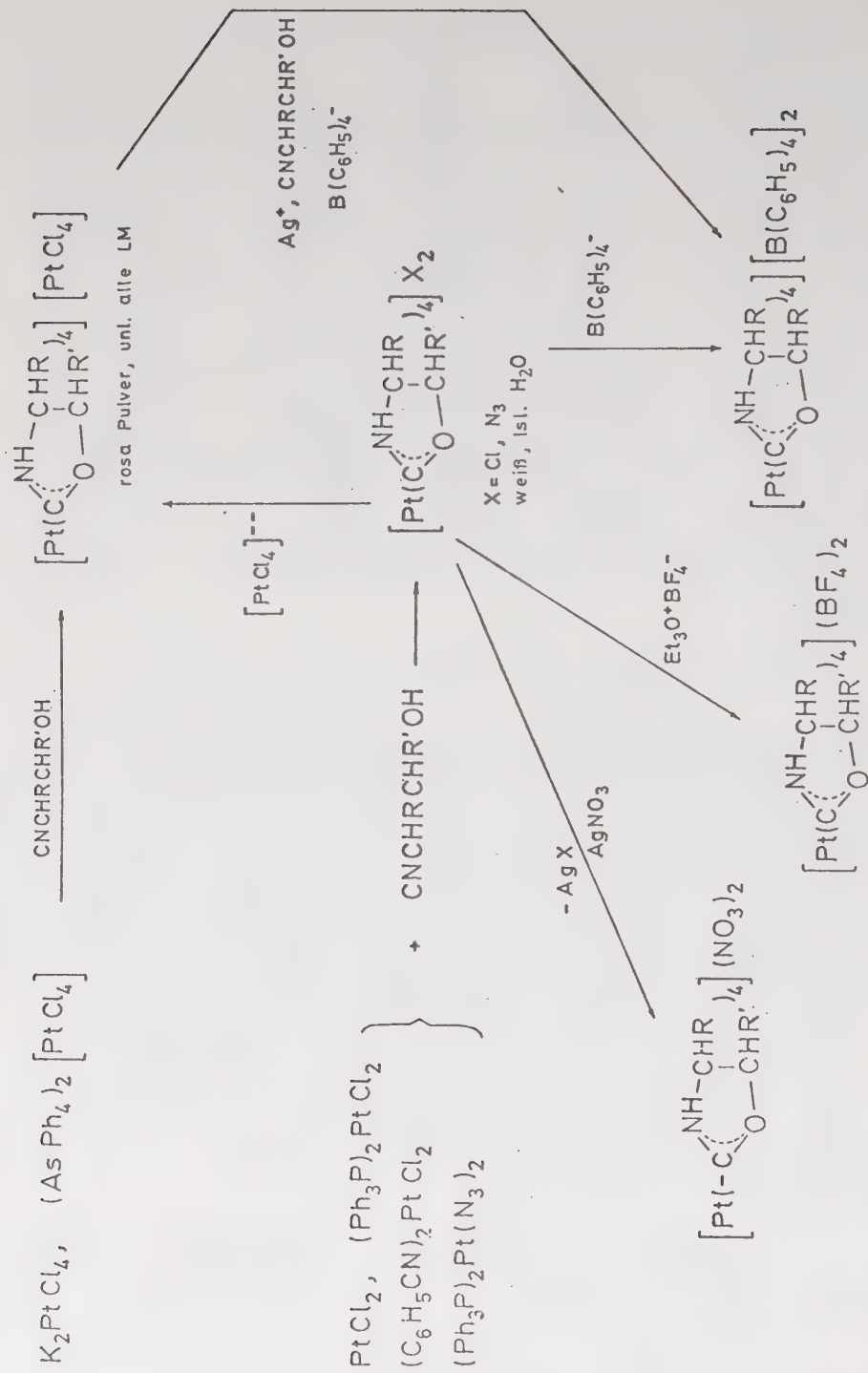
Auch hier können die Gegenionen der Tetrakis(carben)-platin-dikationen in wässriger Lösung ausgetauscht werden.

Mit Triäthylxoniumtetrafluoroborat erfolgt weder N-Alkylierung noch die erwartete Ringöffnung der Carbenliganden,³¹⁾ sondern wiederum nur Austausch der Anionen.

Kaliumtetrachloroplatinat(II) liefert einen Komplex der analytischen Zusammensetzung $\text{Cl}_2\text{Pt}(\overline{\text{CNH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}})_2$, der auf Grund seiner Farbe und seiner Unlöslichkeit als Doppelsalz vom Magnus-Typ, $[\text{Pt}(\overline{\text{CNH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}})_4][\text{PtCl}_4]$ (VIII) formuliert werden muß. Durch Rückflußkochen in Chloroform ist keine Umlagerung zu $\text{Cl}_2\text{Pt}(\overline{\text{CNH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}})_2$ zu erzielen, die bei Isonitrilkomplexen vom Typ VIII gelingt. (Gl.16)^{32a,b)}



(VIII)



Schema 3 Ionenchemie von Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)platin(II)

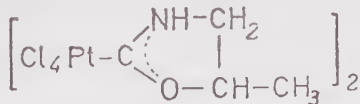
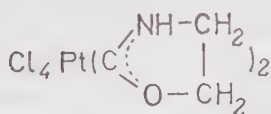
Eine vollständige Überführung von (VIII) in $[\text{Pt}(\overline{\text{CNH-CH}_2\text{CH}_2\text{O}})_4](\text{BPh}_4)_2$ (IX) läßt sich in wässriger Lösung durch Zugabe von Silbernitrat und 2-Isocyanoäthanol bewerkstelligen. Intermediär bildet sich ein komplex mit Nitratgegenionen, der mit Natriumtetraphenylborat zu schwerlöslichem (IX) abreagiert.

Bemerkenswert ist, daß 3-Isocyanopropanol mit K_2PtCl_4 keine Reaktion zeigt.

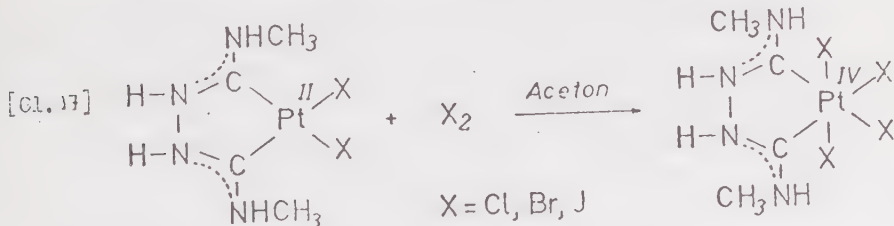
Substituierte Hydroxyisocyanide liefern mit Komplexen wie $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$ und $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}]_2(\text{BF}_4)_2$ auch hier phosphinhaltige Carbenkomplexe (vgl. I.4.1.).

Die Umsetzung von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ mit 2-Isocyanoäthanol führt nicht, wie im Falle des Palladiums zu den gemischten Carben-Tetrazolato-Komplexen (I.4.3), sondern zu $[\text{Pt}(\overline{\text{CNH-CH}_2\text{CH}_2\text{O}})_4](\text{N}_3)_2$. Eine geringere Reaktivität des Azidliganden in Platin(II)-verbindungen wurde auch bei anderen Reaktionen dieser Azidokomplexe beobachtet.

I.4.6. Umsetzung von Hexachloroplatinat(IV) mit 2-Hydroxyisocyaniden
Rührt man eine Suspension von K_2PtCl_6 in Wasser mit 2-Isocyanoäthanol, so bemerkt man eine allmähliche Aufhellung der Farbe nach blaßgelb. Im IR-Spektrum sind "Carbenabsorptionen" vorhanden, die etwas kurzwelliger liegen als in Platin(II)-Komplexen (I.4.5).
Der Stickstoffgehalt der Komplexe liegt zwischen 3 und 7%, was ebenfalls das Vorliegen von N-haltigen Liganden anzeigt.
Möglicherweise liegt hier ein Platin(IV)-carbenkomplex vor.

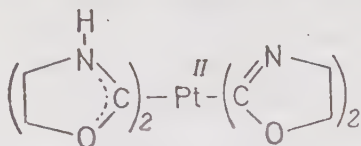


Platin(IV)-carbenkomplexe sind auch bei der oxidativen Addition von Chlor an Platin(II)-carbenkomplexe (Gl.17) erhalten worden.³⁴⁾



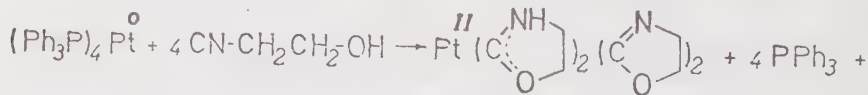
I.4.7. Zur Umsetzung von Platin(0)-Verbindungen mit Hydroxyisocyaniden
In den IR-Spektren der Komplexe $(PPh_3)_2Pt(CN^t\text{But})_2$ tritt die Absorption der Isonitrilgruppe gegenüber dem freien Isonitril um ca. 100cm^{-1} langwellig verschoben auf.³⁵⁾ Auf Grund der hohen Elektronendichte am Platinzentralatom, wie sie hier zum Ausdruck kommt, sollte wie bei anderen Metall(0)verbindungen (I.3.) der Hydroxyisocyanide kein Ringschluß unter Carbenkomplexbildung eintreten.

Die bei der Reaktion von $(PPh_3)_4Pt$ bzw. $(PPh_3)_2Pt(C_2H_4)$ mit 2-Isocyano-äthanol und 3-Isocyanopropanol entstandenen Produkte zeigen entgegen der Erwartung keine ν_{OH} - und ν_{NC} -Absorptionen im IR-Spektrum. Die im Vergleich zu Platin(II)-Komplexen etwas langwellig verschobene $\nu_{as} N-C-O$ sowie die ebenfalls etwas längerwellige $\nu_s N-C-O$ weisen vielmehr auf das Vorliegen eines Carbenkomplexes hin. Eine neue Bande bei 1045cm^{-1} sowie die wenig intensiven ν_{NH} -Absorptionen lassen dazu auch carbanionische Liganden vermuten. Gemäß der Analyse liegen vier (C_3NOH_{4-5}) -Liganden pro Platinatom vor, so daß diese Komplexe vermutlich als gemischte Carben-Carbanion-Platin(II)-Verbindungen aufzufassen sind.



Da beim Arbeiten unter Stickstoff gleiche Resultate erhalten wurden, ist eine Luftoxidation $Pt(0)$ zu $Pt(II)$ auszuschließen, so daß eine Redoxreaktion zwischen Zentralmetall und Ligand anzunehmen ist. (Gl.18)

[Gl.18]

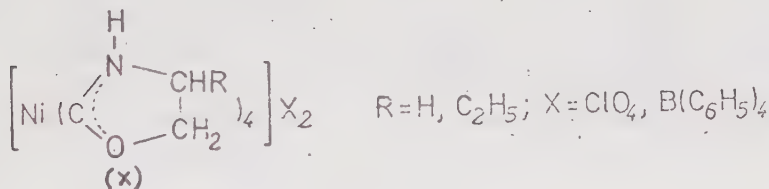


I.4.8. Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)- und Tetrakis(4-äthyl-oxazolidin-2-yliden)-nickel(II)-Komplexe

Isonitrile neigen - im Kontakt mit Nickel(II)-ionen - leicht zu Polymerisationsreaktionen. So ist es nicht überraschend, daß bislang nur wenige Nickel-isonitrilkomplexe isoliert werden konnten.^{36,37)} Auch mit Hydroxyisonitrilen reagieren Nickel(II)-salze rasch zu tiefbraunen Ölen.

Durch Verwenden eines Unterschusses an Isonitril, Arbeiten in verdünnten Lösungen und Aufrechterhalten eines niedrigen pH-Wertes gelang es, die Polymerisationsreaktion soweit zu unterdrücken, daß große, farblose Kristalle der Zusammensetzung (X) in mäßigen Ausbeuten isoliert werden konnten.

Mit NaBPh₄ wurden aus den bräunlichgrünen Lösungen gelbe Niederschläge erhalten, die ebenfalls Carbenkomplexe sind (IR-Spektrum), jedoch keine definierte Zusammensetzung zeigen.



I.4.9. Gold(I)- und Gold(III)-Carbenkomplexe

Versetzt man eine wässrige Lösung von Kaliumtetrachloroaurat(III) oder Gold(III)-chlorid mit 2-Isocyanoäthanol, entsteht zwischenzeitlich ein gelber Niederschlag (X|a) (Schema4), der bei weiterer Isonitrilzugabe sofort wieder in Lösung geht. Aus der nunmehr farblosen Lösung lassen sich mit KPF₆ farblose Kristalle gewinnen (X|I), deren Oberfläche eine grünliche Fluoreszenz zeigt. Dagegen bilden sich beim Eindunsten der farblosen Lösung an Luft nach kurzer Zeit sehr lange, extrem dünne Kristallnadeln, die stark grüngelb fluoreszieren (X|III). Beim Lösen von (X|III) und (X|I) in Wasser erlischt die Fluoreszenz.

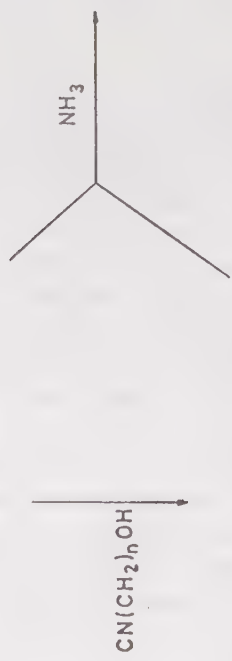
Der gelbe Niederschlag (X|I) ist faßbar, wenn die Reaktion in Methanol ausgeführt wird. Aus der überstehenden farblosen Methanol-lösung kann mit Heptan/Äther ein weißes, nadeliges Produkt (X|V) ausgefällt werden. In Abhängigkeit von der Aufarbeitungsart und von der Isonitrilkonzentration lassen sich also Gold(III)- und Gold(I)-Carbenkomplexe verschiedenen "Carbengehalts" synthetisieren. Die



hellgelb
Xla, $n=2$
Xlb, $n=3$



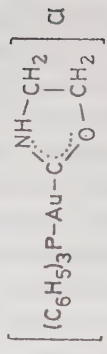
farblose Krist.



farbloses Pulver

$n = 2$: intensiv grün fluoresz. Nadeln

$n = 3$: weiß, krist.



Schema 4 Oxazolidin-2-yliden- und 5,6-Dihydro-4H-oxazin-2-ylidenkomplexe von Gold(II) und Gold(III)

gelben Produkte (XIa) und (XIb) sind die ersten Carbenkomplexe am Gold(III), die ausgehend von Gold(III)-verbindungen erhalten wurden.* Demgegenüber ist eine Vielzahl von Gold(I)-carbenkomplexen beschrieben worden.^{39a,b,c)}

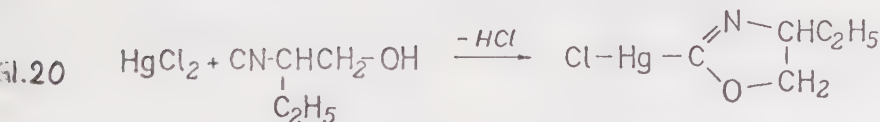
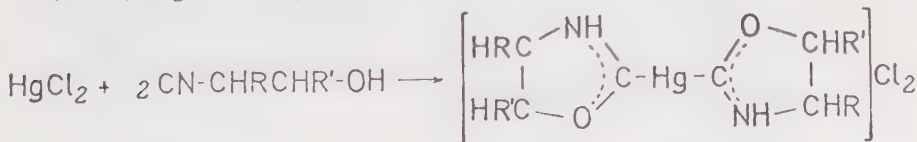
Analoge Reaktionen laufen mit 3-Isocyanopropanol ab. Der stabile gelbe Gold(III)-carbenkomplex zersetzt sich im feuchten Zustand im Kontakt mit Metallen (Spatel). Auch hier werden Komplexe des Typs $\text{AuCl}_3(\text{CNH-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$, $\text{AuCl}(\text{CNH-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ und $\text{AuCl}(\text{CNH-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$ (XV) isoliert. (XV) ist eine farblose Verbindung, die beim Verrühren mit Wasser grünlich fluoresziert und somit offenbar (XIII) entspricht. Alle Reaktionen sind in Schema 4 zusammengestellt. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte durch Elementaranalyse, IR-Spektren und Leitfähigkeitsmessungen.

Aus $(\text{PPh}_3)\text{AuCl}$ und 2-Isocyanoäthanol im Verhältnis 1:1.5 entsteht ein phosphinhaltiger Carbenkomplex $(\text{PPh}_3)\text{Au}(\text{CNH-CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Cl}$, der mit weiterem Isonitril zu der beschriebenen grünfluoreszierenden Verbindung (XIII) reagiert.

$\text{ClAu}(\text{CNH-CH}_2\text{CH}_2\text{O})$ kann in wässriger ammoniakalischer Lösung in eine unlösliche farblose Verbindung übergeführt werden, die im IR-Spektrum schwach langwellig verschobene "Carbenbanden" aufweist und als polymerer Carbanionenkomplex von Gold(I) zu formulieren ist. (XVI) Ähnliche Gold(I)-Komplexe wurden bereits beschrieben.^{40a,b,c)}

I.4.10. Quecksilber-Carbenkomplexe

Bei der Umsetzung von Quecksilber(II)-chlorid mit β -Isocyanoäthanol entstehen je nach Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Molverhältnis) Carbenkomplexe (Gl.19) oder Chloro(Δ^2 -oxazolin-2-ato)-quecksilber(II) (Gl.20). Vgl. Tab. 8,10.



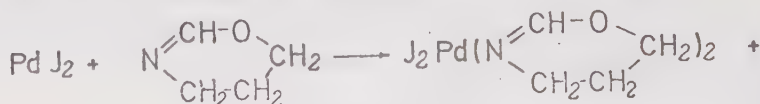
*Gold(III)-carbenkomplexe waren bisher nur durch oxidative Addition von Jod an $\text{Au}(\text{C}(\text{NHR})_2)_2^+$ zugänglich.³⁸⁾

I.5. Komplexe mit N-koordinierten Δ^2 -Oxazolin- und 5,6-Dihydro-4H-oxazin-Liganden

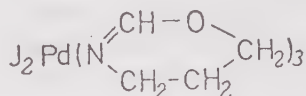
Zink(II) bevorzugt bekanntlich N-Koordination und ist nicht in der Lage, Carbene zu stabilisieren. Es ist jedoch Katalysator für α -Additionen.

Erwartungsgemäß entsteht daher bei der Umsetzung von Zink(II)-chlorid mit 2-Isocyanoäthanol (1:2) ein N-koordinierter Fünfringheterocyclus. Vermutlich isomerisiert ein intermediär gebildeter Carbenligand am Zink zu Dichlorobis(Δ^2 -oxazolin)-zink(II) (Form C, Schema 1), ohne daß sich das Carben hierzu aus der Koordinationssphäre des Zink lösen muß.

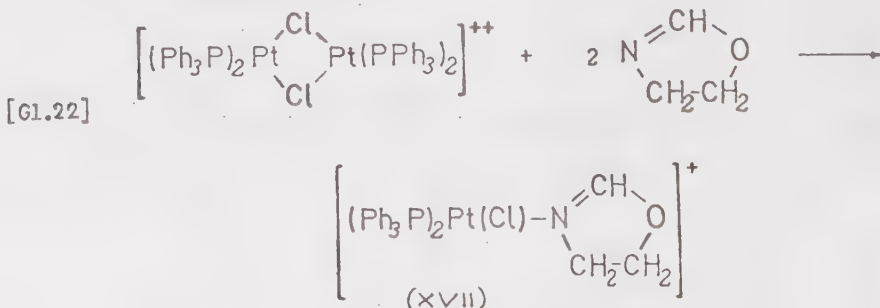
Δ^2 -Oxazolin Komplexe am Palladium(II) entstehen durch Umsetzen von Palladiumjodid mit Oxazolin. Die charakteristischen IR-Absorptionen sind mit denen des Zink(II)-komplexes (Tab. 11) vergleichbar. Palladiumjodid und 5,6-Dihydro-4H-oxazin bilden nebeneinander Dijodobis(5,6-dihydro-4H-oxazin)-palladium(II) und Dijodotris-(5,6-dihydro-4H-oxazin)-palladium(II), (Gl.21) die durch fraktionierte Kristallisation gut trennbar sind.



[Gl.21]



Durch Spaltung der Chlorobrücken in $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}]_2 (\text{BF}_4)_2$ mit Δ^2 -Oxazolin entsteht ein kationischer, N-koordinierter Platin(II)-oxazolin Komplex (XVII) (Gl.22).



Tab. 11 Charakteristische IR-Daten [cm^{-1}] von Komplexen mit Δ^2 -oxazolin- und 5,6-dihydro-4H- Δ^2 -oxazin-Liganden

Verbindung	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	Sonstige Absorptionen
$\text{J}_2\text{Pd}(\overline{\text{N}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2})_2$	3105, 3090 s 2965, 2925, 2880 ss	1645 Sch, 1637 st	1163 sst	
$\text{Cl}_2\text{Zn}(\overline{\text{N}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2})_2$	3075, 3060 s-m 2975, 2955, 2925, 2910, 2885	1633 sst, b	1175, 1153 sst	
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{Cl})(\overline{\text{N}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2})\text{BF}_4$	3095, 3080, s 3055 m, 2980 ss	1638 sst	1180 m-st, 1172 Sch	1094, 1055 sst [$\nu(\text{BF}_4)$]
$\text{J}_2\text{Pd}(\overline{\text{N}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2})_2$	3068, 3000 s 2990, 2980, 2970, 2930, 2895 ss	1657 Sch, 1653 sst	1190 sst	
$\text{J}_2\text{Pd}(\overline{\text{N}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2})_3$	3062, 3000 ss 2990, 2960, 2930, 2895 ss	1652 sst, b	1195 st	

Das Reaktionsprodukt aus VCl_3 und 2-Hydroxyäthylisocyanid konnte noch nicht völlig aufgeklärt werden. Die IR-Spektren könnten auf das Vorliegen eines O-koordinierten Oxazolincomplexes hinweisen (die $\nu_s(\text{N}-\text{C}=\text{O})$ ist ca. 40cm^{-1} langwellig verschoben).

1.6. ξ -Isocyanopentanol $\text{CN}-(\text{CH}_2)_5-\text{OH}$

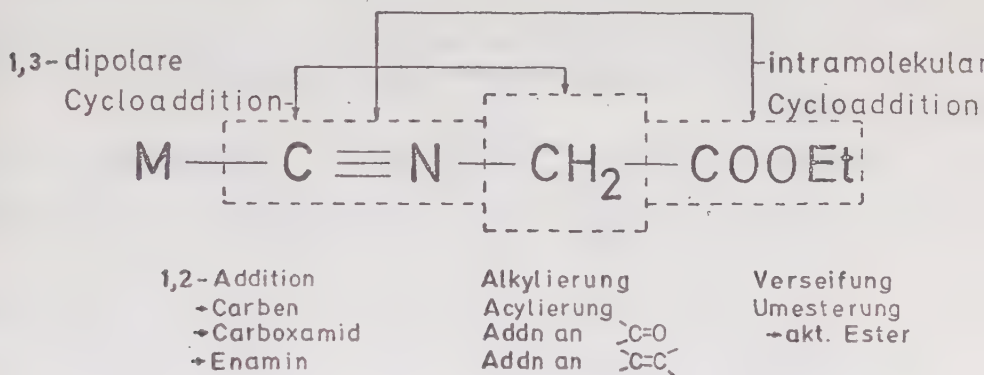
Die schon beim γ -Isocyanopropanol (vgl. 1.4.) im Vergleich zum β -Isocyanäthanol langsamere Cyclisierung zum Carbencomplex unterbleibt im Falle des ξ -Isocyanopentanol's völlig. Selbst bei erhöhter Reaktionstemperatur tritt keine Bildung eines Achtring-Carbencomplexes auf.

Im IR-Spektrum des orangegelben Produktes zeigen die OH-Absorption bei 3370cm^{-1} sowie die ν_{NC} -Valenzschwingung bei 2237cm^{-1} das Vorliegen eines "offenkettigen" Isonitrilcomplexes der analytischen Zusammensetzung $\text{J}_2\text{Pd}(\text{CN}-(\text{CH}_2)_5-\text{OH})_2$ an

II. REAKTIONEN AN α -CH-ACIDEN KOORDINIERTEN ISONITRILEN

II.1. Isocyanessigesterkomplexe

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Komplexchemie multifunktionaler Isonitrile wurde auch das Reaktionsverhalten des Isocyanessigesters (I) am Komplex studiert, in dem drei reaktive Zentren (Isocyan-, Methylen- und Estergruppe) unmittelbar benachbart sind. Im Schema 1 ist eine Auswahl an Reaktionsmöglichkeiten des komplexgebundenen Isocyanessigester-moleküls aufgezeigt.



Schema 1. Reaktionsweisen des koordinierten Isocyanessigesters

Einer ausgedehnten organischen Chemie dieser Molekel wurde in den letzten Jahren durch die Arbeiten Schöllkopfs⁴¹⁾ und Saegusa⁴²⁾ der Weg bereitet.

In Verbindung mit Übergangsmetallen erwies sich die trifunktionelle Spezies I als der erwartet vielseitige Reaktionspartner.

II.1.1. Darstellung von Komplexen mit dem Isocyanessigesterliganden
Die Synthese dieser Komplexe erfolgte nach bekannten Methoden:

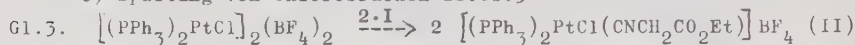
a) Additionsreaktionen zB.Gl.1



b) Substitutionsreaktionen zB.Gl.2



c) Spaltung von Chlorobrücken zB.Gl.3



Die auf diese Weise erhaltenen Komplexe sind in Tab.1 und 12 aufgeführt. Ihre Charakterisierung erfolgt durch Elementaranalyse und IR-Spektrum.

Bei der Umsetzung einer wässrigen Lösung von Kaliumtetrachloroplatinat mit Isocyanessigsäureäthylester fällt sofort ein rosafarbener Niederschlag aus, der auf Grund seiner Farbe, des IR-Spektrums und der Analyse als $[\text{Pt}(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_4][\text{PtCl}_4]$ zu formulieren ist. Beim Rückflußkochen in Chloroform werden zwei Fraktionen erhalten. Eine erste blaßgelbe Fraktion weist im IR-Spektrum eine ν_{NC} - (2254cm^{-1}), eine $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ - (1740) sowie eine Bande bei 318cm^{-1} auf, die wir der $\nu(\text{PtCl})$ -Valenzschwingung zuordnen, und ist somit als $\text{trans-Cl}_2\text{Pt}(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2$ zu formulieren. Dagegen zeigt die zweite, weiße Fraktion im IR-Spektrum jeweils zwei Absorptionen für die ν_{NC} - ($2287, 2264\text{cm}^{-1}$), die $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ - ($1760, 1750\text{cm}^{-1}$) und die $\nu(\text{PtCl})$ -Valenzschwingung ($346, 322\text{cm}^{-1}$) und stellt damit die cis-Form dar.

Im ^1H -NMR-Spektrum von II sind die Signale der beiden α -Methylenprotonen in ein Triplett mit einer Kopplungskonstanten von 10Hz aufgespalten, was vermutlich auf eine ^{31}P - ^1H (Methylen)-Kopplung zurückzuführen ist. Hierfür spricht auch die Größenordnung der Kopplungskonstanten von 10Hz.

Dagegen unterbleibt im Pentacarbonylisocyanessigesterchrom(0) diese Aufspaltung (vgl. Tab.5).

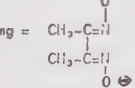
Tab. 1 Charakteristische Frequenzen [cm^{-1}] von Isocyanatgesterkomplexen ^a

Verbindung	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$	sonstige Banden
$\text{Pt}(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_4$	2990m 2944, 2910s	2180st-m	1752st-m	1210m	2067st, 1995Sch, 1935sst [$\nu(\text{CO})$]
$\text{Pt}(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_4$	2982s, 2934ss	2180st-m 2173st-m ^b	1751st-m 1767Sch ^b 1757m	1208m	2070st, 1975Sch, 1920sst [$\nu(\text{CO})$] 2068st, 1991Sch, 1950sst [$\nu(\text{CO})$]
$\text{Pt}(\text{Cl})(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_3[\text{BF}_4]$	3070Sch, 3055s 2935s, 2940ss	2266st	1756sst	1215st	1050sst, b [$\nu(\text{BF}_4)$] 342s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{Pt}(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_4[\text{PtCl}_4]$	2985s, 2940m 2905s	2293Sch, 2285st	1753, 1742sst	1238Sch, 1220st	318m [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{PtCl}_2(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2$	2997s, 2932m 2940, 2900s	2254st, 2223Sch	1740sst 1730Sch	1295st, 1262Sch	350m [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{PtCl}_2(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2$	2980m, 2915s	2207, 2264st	1760, 1750sst	1222, 1205st	346, 322s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{PtCl}_2(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2$	3040, 2967, 2907s	2237sst	1748st	1204sst	
$\text{PtCl}_2(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_2$	2995s, 2960m 2930s, 2895ss	2245st, 2210Sch 2240sst ^b	1739sst, 1720Sch 1763Sch ^b 1750st	1290st, 1280Sch 1267Sch	
$\text{Pd}(\text{Cl})(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_3[\text{BF}_4]$	3053, 2925, 2941s	2262st	1751sst	1211st	1050sst, b [$\nu(\text{BF}_4)$]
$\text{Pt}(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_4$	2995m, 2950m-st 2940m-st, 2900s	2270st 2227Sch	1736sst	1250Sch 1232st	352m, 346, 320s [$\nu(\text{Au-Cl})$]
$\text{Pt}(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})\text{Cl}$	3070, 3050, 2995, 2955, 2905s	2126st	1756Sch 1747sst	1203st	
$\text{Co}(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_4^{\text{c,d}}$	2980, 2925s	2262st	1753, 1748sst	1210st	1565st [$\nu(\text{C=N})$] 1242, 1095st [$\nu(\text{N-O})$]
$\text{Pt}(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_4$	2980m, 2935s	2163st	1760sst	1210st-sst ^e	

gemessen in KBr; Et = $-\text{C}_2\text{H}_5$, Ph = $-\text{C}_6\text{H}_5$

gemessen in CHCl_3

c. 5



s. Film

Fortsetzung zu Tab. 1

II.1.2. Reaktionen an der koordinierten Isocyangruppe

Bekanntlich gehen freie Isonitrile mit Verbindungen des Typs H-X (unter Protonen- bzw. Metallkatalyse) 1.1-Additionsreaktionen ein.⁴³⁾ (Gl.4)

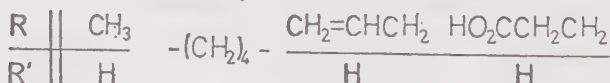


Dagegen addieren koordinierte Isocyanide, die über kein freies Elektronenpaar am Isonitrilkohlenstoff mehr verfügen und nur noch einem nucleophilen Angriff zugänglich sind, HX-Verbindungen über die CN-Gruppe zum carbenoiden 1,2-Produkt.

Chatt und Mitarbeiter⁴⁴⁾ stellten so den ersten Carbenkomplex aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PPtCl}_2\text{CNPh}$ und Äthanol dar. Im nächsten Abschnitt sollen einfache Carbenadditionen an den koordinierten Isocyanessigester vorgestellt werden.

II.1.2.1. Einfache Carbenadditionen

Methylamin sowie Pyrrolidin addieren sich bereitwillig an II unter Bildung kationischer Carbenkomplexe (III). (Gl.5)



Während diese Reaktionen bereits bei Raumtemperatur ablaufen, erfordert die Umsetzung von Allylamin, Methanol und β -Alanin längeres Rückflußkochen. Die gebildeten Verbindungen wurden eindeutig durch Elementaranalyse sowie IR-Spektrum charakterisiert. Die typischen IR-Absorptionen sind in Tab.2 aufgelistet, die Analysenwerte sind in Tab.13 angegeben.

II.1.2.2. Umsetzung mit dem Azidion: Cycloaddition

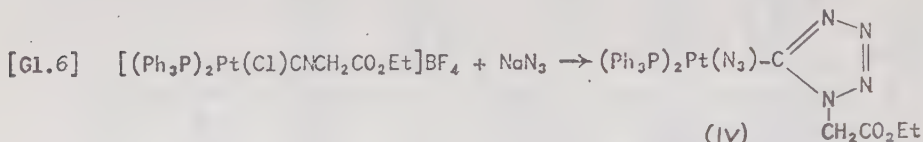
Bei der Umsetzung einer wässrig-acetonischen Suspension von II mit Natriumazid wird nach längerer Reaktionsdauer eine weiße Verbindung abfiltriert, in deren IR-Spektrum die Isocyanabsorption bei 2266cm^{-1}

Tab. 2 Einfache Carbenadditionen an $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{CnCH}_2\text{CO}_2\text{Et}]\text{BF}_4$. IR-Daten $[\text{cm}^{-1}]^a$

Verbindung	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{carben})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$	sonstige Banden
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}\left\{\text{C}(\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})\left(\overline{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)^+}\right)\text{BF}_4^-\right\}$	3325s	3055, 2972, 2950, 2930, 2370s	1750st	1565sst	1200st	1055sst, b $[\nu(\text{BF}_4)]$ 320 s $[\nu(\text{Pt-Cl})]$
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}\left\{\text{C}(\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})(\text{OCH}_3)^+\right\}\text{BF}_4^-$	3240s	3070Ssch, 3050s, 2980s	1763st, 1742Ssch	1585, 1570m	1204, 1187m	1055st, b $[\nu(\text{BF}_4)]$ 315 s $[\nu(\text{Pt-Cl})]$
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}\left\{\text{C}(\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})(\text{H}(\text{HCl}_2-\text{CH})\text{CH}_2)^+\right\}\text{BF}_4^-$	3335m	3070Ssch, 3055s, 2980s	1747st	1575sst	1228, 1198, 1185st	1055st, b $[\nu(\text{BF}_4)]$ 309 s $[\nu(\text{Pt-Cl})]$
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}\left\{\text{C}(\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})(\text{H}(\text{HCH}_3))^+\right\}\text{BF}_4^-$	3260s, b	3070Ssch, 3055s, 2930s	1765m, 1735Ssch	1510m		1055st, b $[\nu(\text{BF}_4)]$ 318 s $[\nu(\text{Pt-Cl})]$
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)\left\{\text{C}(\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})\left(\text{N}(\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et})\right)\right\}$	-	3070Ssch, 3050s, 2980, 2930s	1753st	-	1205st	2061sst $[\nu(\text{N}_3)]$
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}\left\{\text{C}(\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et})\left(\text{N}(\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Et})\right)\right\}$		3070Ssch, 3050s, 2970, 2930s	1740m, b	1568m, b	1185m, b	

^a gemessen in KBr

verschwunden, jedoch die $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2\text{Et})$ bei 1753cm^{-1} erhalten ist. Zugleich ist eine neue starke Bande bei 2067cm^{-1} aufgetaucht, die wir einer Azidschwingung zuordnen. In Übereinstimmung mit der Analyse ist diese Verbindung als Tetrazol-5-ato-platinkomplex IV zu formulieren (Gl.6), wobei jedoch der Austausch von Chlorid gegen Azid

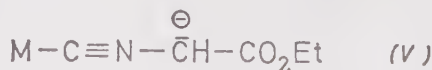


nicht ganz vollständig ablief. Während, wie Beck et al.⁴⁵⁾ zeigen konnten, die Cycloaddition von Isonitrilen an Azidkomplexe glatt vonstatten geht und praktisch quantitativ zu Tetrazol-5-ato-Komplexen führt, ist die Umkehrung der Reaktion (Addition von Azidionen an Isonitrilkomplexe) bisher in nur zwei Fällen gelungen.⁴⁶⁾ Der leichte und glatte Reaktionsablauf (Gl.6) ist deshalb überraschend. Die Synthese C-koordinierter Tetrazolatokomplexe mit geeigneten funktionellen Gruppen in 1-Stellung ist besonders auch deshalb von Interesse, weil damit Zwischenstufen, wie sie bei der Pyrolyse derartiger Komplexe entstehen,^{47,48)} abgefangen werden könnten.

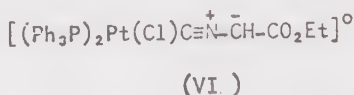
II.1.3. Reaktionen an der aktiven Methylengruppe

II.1.3.1. Versuche zur Isolierung des 1,3-Dipols "Platin-Nitrilylid"

Die Methylengruppe im freien wie im koordinierten Isocyanessigester ist durch Isocyan- und Estergruppe genügend acidifiziert, um mit starken Basen deprotoniert werden zu können.⁴¹⁾ Ein deprotonierter Isocyanessigesterkomplex (V) kann als metallorganisches Nitrilylid angesehen werden.



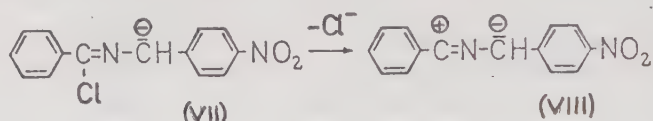
Als geeigneter Komplex bot sich der kationische Platinisocyanessigesterkomplex II an, da hieraus die Neutralverbindung VI entstehen kann.



Tab. 3 Umsetzungen von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et}]\text{BF}_4$ (II) mit Basen. IR-Daten

	$\nu(\text{CN})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2\text{Et})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2\text{Et})$	
1) (II) + NEt_3 in $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$	2227 m	1692 Sch, 1639 st, b	1176 st, b	kein BF_4
2) (II) + K^+Bu^- in C_6H_6	2220 m-st	1718 m-st	1179 st, b	kein BF_4
3) (II) + LiBu in CH_2Cl_2	2217 m	1706 m	1182 m	etwas BF_4
4) (II) + K^+Bu^- in THF	2220 m-st	1745 Sch, 1717 m-st	1182 st	kein BF_4
5) (II) + K^+Bu^- in THF	2220 m-st	1745 Sch, 1715 m-st	1180 st	etwas BF_4
6) (II) + K^+Bu^- in THF	2220 m	1745 Sch, 1717 m-st	1180 st	kein BF_4
7) (II) + K^+Bu^- in THF -60°	2218 m-st	1715 m-st	1182 st	etwas BF_4
8) (II) + NaOH in H_2O	2210 m	1710 m	1180 m-st	etwas BF_4
9) (II) + NaOH in H_2O	2210 m	1707 m-st	1180 st	kein BF_4

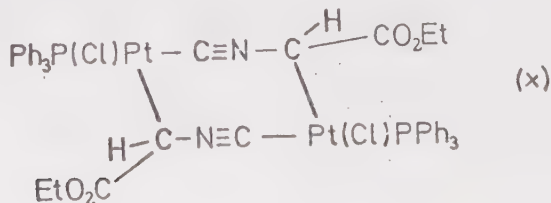
Beim Versetzen von II mit verschiedenen Basen (Kaliumtertiärbutanolat, Triäthylamin, Natriumhydroxid, Natriumhydrid) ist augenblicklich eine Gelbfärbung der Methylenchloridlösung zu beobachten. Eine Farbänderung - hier nach rotviolett - beobachtete auch Huisgen⁴⁹⁾ bei der Reaktion von Imidoylchloriden mit Triäthylamin und führt sie auf die intermediäre Bildung einer Zwischenstufe (VII) zurück, die anschließend unter Chloreliminierung das Nitrilylid (VIII) ergibt. Eine Isolierung des



1,3-Dipols steht jedoch noch aus.

Beim Abziehen der Methylenchloridlösung wurden stets gelbe Pulver (IX) isoliert, in deren IR-Spektren (vgl. Tab. 3) die BF_4 -Absorptionen nicht mehr oder nur noch schwach vorhanden sind, was die Bildung eines anionischen Liganden anzeigt. Die Isonitrilabsorption wird kürzer und breiter und ist - wie auch die Esterabsorption - gegenüber dem Ausgangskomplex II um ca. 40cm^{-1} langwellig verschoben. Diese Ergebnisse wären mit dem Vorliegen einer Nitrilylidspezies VI vereinbar.

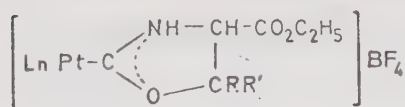
Ein Versuch, die erhaltenen pulverförmigen Substanzen (IX) reversibel zu protonieren, schlug jedoch fehl.⁵⁰⁾ Aus den Analysenwerten (Tab. 14) ist zu ersehen, daß bei der Deprotonierung Phosphinverlust auftritt. Die Molekulargewichte der angefallenen Verbindungen zeigen überdies das Vorliegen höheraggregierter Spezies an. Als Strukturvorschlag für die Produkte IX formulieren wir deshalb vorläufig eine dimere Spezies (X) mit Isocyanessigesterbrücken. Ein Isocyanessigesterkomplex, der nur über den Methylenkohlenstoff an Kupfer(I) koordiniert ist, fungiert nach Saegusa⁵¹⁾ als aktive Zwischenstufe in kupferkatalysierten Cycloadditionen.



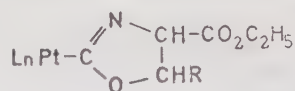
II.1.4. [3+2] Cycloadditionen an $[(PPh_3)_2Pt(Cl)CNCH_2CO_2C_2H_5]BF_4$

II.1.4.1. Aldehyde und Ketone

Setzt man II mit Acetaldehyd und Triäthylamin um, so kann ein farbloses Produkt isoliert werden, das im IR-Spektrum keine Isocyanidabsorption mehr aufweist. Neu aufgetretene Banden bei $3227cm^{-1}$ und $1543cm^{-1}$, die wir ν_{NH} - und $\nu_{as}(O=C-N)$ -Valenzschwingungen zuordnen, sind neben der schwach verschobenen $\nu_{as}(CO_2)$ -Bande bei $1742cm^{-1}$ und der BF_4 -Valenzschwingung ($1100-1000cm^{-1}$) vorhanden (Tab.4). In Übereinstimmung mit der Elementaranalyse (Tab.16) formulieren wir dieses Produkt XIVb als einen Oxazolidin-2-yliden-komplex, der zu XVb deprotoniert werden kann.



(XIV)



(XV)

R	H	CH ₃	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ -OH-(2)
R'	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H
	a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)

Analoge Reaktionen mit Formaldehyd, Isopropyl- und Benzaldehyd liefern ein Gemisch aus Komplexen des Typs XIV und XV, das leicht durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden kann. Durch geeignete Wahl der Basenkonzentration bzw. durch Protonierung der Gemische mit HBF_4 läßt sich die Reaktion so steuern, daß ausschließlich die deprotonierte Form XV bzw. die protonierte Form XIV entsteht. Im Falle des Komplexes XVd führte häufiges Umkristallisieren zum vollständigen Verlust eines PPh_3 -Liganden.

Auch ketone wie Aceton oder Benzylmethylketon (XIVe,f) konnten zur Reaktion gebracht werden und liefern ebenfalls Komplexe des Typs XIV und XV.

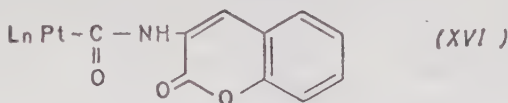
Im 1H -NMR-Spektrum von XIVb liegen die Signale der ringständigen Protonen bei höherem Feld als beim Ausgangskomplex (Tab.5), entsprechend einer höheren Ladungsdichte im Carbenkomplex.⁵⁵⁾

Die Umsetzung von II mit Salicylaldehyd führt nicht zum erwarteten Produkt XIVg. Im IR-Spektrum ist eine starke und scharfe Absorption bei $1626cm^{-1}$ zu erkennen, die für Carbamoylkomplexe typisch ist.

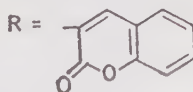
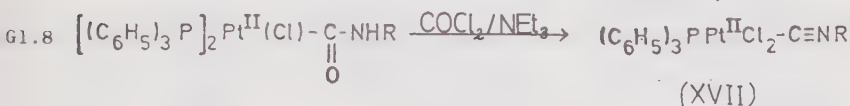
Tab. 4 Charakteristische IR-Absorptionen [cm^{-1}] von Cycloadditionsprodukten von Isocyanessigesterkomplexen ^a

Verbindung	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	$\nu_{\text{as}}(' \text{carben}')$	$\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)/\nu_{\text{sym}}(' \text{carben}')$	Sonstige
$\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{N-CH-CO}_2\text{Et} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O-CH}_2 \end{array} \right)$	-	3070Sch, 3055s 2938s	1786st	1563st	1202Sch, 1183st	297s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C-NH-CO}_2\text{Et} \\ \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array} \right) \text{BF}_4$	3400m	3060, 3050s 2950s	1745st	1560st	1080st	1050sst, b [$\nu(\text{BF}_4)$] 315s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C-N-CH-CO}_2\text{Et} \\ \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$	-	3075Sch, 3055s 2954s	1742st 1720Sch	1558st	1182st	298s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C-NH-CO}_2\text{Et} \\ \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{CH(CH}_3)_2 \end{array} \right) \text{BF}_4$	3220s	3070Sch, 3055s 2970s, 2952, 2870ss	1750st	1542st-m	1240, 1225, 1185m	1055sst, b [$\nu(\text{BF}_4)$] 317s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C-N-CH-CO}_2\text{Et} \\ \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{CH(CH}_3)_2 \end{array} \right)$	-	3070Sch, 3055s 2958m, 2925s 2870ss	1736st	1570Sch, 1543m-st	1185st, 1170Sch, 1160Sch	290s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C-NH-CO}_2\text{Et} \\ \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \text{BF}_4$	3240ss	3070Sch, 3055s 2980s, 2935ss	1756Sch 1742st, 1715Sch	1586Sch 1573Sch, 1548st	1210, 1181st	1050sst, b [$\nu(\text{BF}_4)$] 317s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C-NH-CO}_2\text{Et} \\ \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5 \end{array} \right) \text{BF}_4$	3250ss	3070Sch, 3055s 2985s	1750m 1740Sch	1540m	1210m	1055sst, b [$\nu(\text{BF}_4)$] 319s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C-NH-CO}_2\text{Et} \\ \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right) \text{BF}_4$	3245s	3070Sch, 3055s 2980, 2930ss	1745st 1707m	1542m-st	1203s, 1180s, 1160m	1055sst, b [$\nu(\text{BF}_4)$] 316s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C-N-CH-CO}_2\text{Et} \\ \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)$	-	3070Sch, 3055s 2980s, 2930, 2900ss	1739st	1526st, 1496Sch	1188st, 1150st	300s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{Cl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C-N-CH-CO}_2\text{Et} \\ \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)$	-	3070Sch, 3055s 2980s, 2930, 2900ss	1739st-sst	1526st, 1496Sch	1188st, 1150st-sst	300s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C-NH-CO}_2\text{Et} \\ \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right) \text{BF}_4$	3430m	3070Sch, 3055s 2970, 2930ss	1725st	1512m	1185m, 1080sst	1055sst, b [$\nu(\text{BF}_4)$] 322s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C-N-CH-CO}_2\text{Et} \\ \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)$	-	3070Sch, 3055s 2980s, 2900ss	1715st, 1704Sch	-	1112Sch, 1095st	302s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C-NH-CO}_2\text{Et} \\ \quad \diagdown \\ \text{NH} \quad \text{H} \\ \quad \diagup \\ \text{CF}_3 \end{array} \right) \text{BF}_4$	3170s, b	3070Sch, 3055s 2985, 2935ss	1738st	1500st	1080st, 1041st	1178, 1152sst [$\nu(\text{C}=\text{N})$] 318s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C-NH-CO}_2\text{Et} \\ \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{H} \\ \quad \diagup \\ \text{C}=\text{N} \quad \text{CF}_3 \end{array} \right)$	3320m	3070Sch, 3055m 2985, 2935s	1725Sch 1695Sch, 1676st	1576Sch 1574m-st	1041st	1189, 1150sst [$\nu(\text{C}=\text{N})$] 300s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C-NH-CO}_2\text{Et} \\ \quad \diagdown \\ \text{NH} \quad \text{H} \\ \quad \diagup \\ \text{CF}_3 \end{array} \right) \text{BF}_4$	3180m, b	3080Sch, 3055m 2980, 2935, 2850ss	1740st	1493st	verdeckt	1175, 1152sst [$\nu(\text{C}=\text{N})$] 1045sst, b [$\nu(\text{Pt-Cl})$] 322s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]

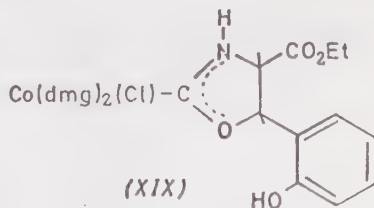
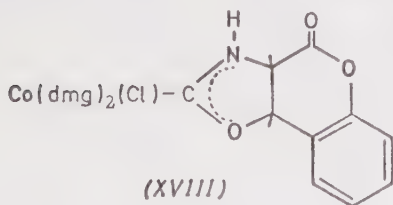
Im ^1H -NMR-Spektrum (Tab.5) treten keine Signale von Äthylprotonen auf. Das NH-Signal, das normalerweise von den Phosphinprotonen überdeckt ist, kann hier bei $\tau 5.56\text{ppm}$ beobachtet werden. Das vermutliche Primärprodukt XIVg hat offenbar eine elektrocyclische Ringöffnung zum Carbamoylkomplex erlitten, wobei zugleich eine intramolekulare Umesterung zum Produkt XVI eingetreten ist.



Als Strukturbeweis für XVI dient die leichte Spaltbarkeit dieses Carboxamidkomplexes durch Protonensäuren.⁵⁴⁾ So konnte bei der Umsetzung von XVI mit HBF_4 der kationische Komplex $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}(\text{CO})]\text{BF}_4$ isoliert werden. Das zweite Spaltprodukt (3-Aminocumarin) wurde nicht gefaßt. Der Komplex XVI konnte mittels $\text{COCl}_2/\text{NEt}_3$ in den entsprechenden 3-Isocyanocumarinkomplex (XVII) übergeführt werden.^{19b)} (Gl.8)

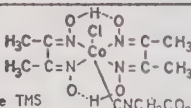
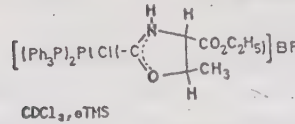
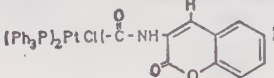
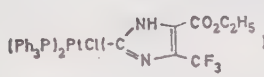
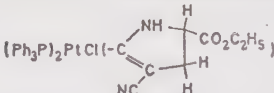
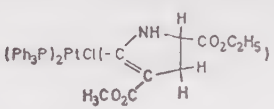


Setzt man $\text{Co}(\text{dmg})_2(\text{Cl}) - \text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et}^*$ mit Salicylaldehyd im basischen Milieu (NEt_3) um, so kann ein Produkt isoliert werden, das wir auf Grund des Fehlens der $\nu(\text{CO})$ -Carboxamidabsorption im IR-Spektrum als XVIII formulieren. Eine eindeutige Entscheidung zwischen XVIII und XIX allein auf Grund von Analysendaten und IR-Spektrum ist jedoch nicht möglich.



* dmg = dimethylglyoximato; Untersuchungen an diesem Co-Komplex wurden gemeinsam mit Dr. T. Kemmerich, Univ. München, unternommen

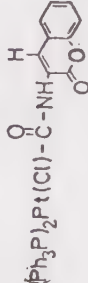
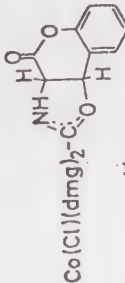
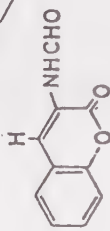
Tab.5 ¹H-NMR-Spektren von Isocyanessigester-Komplexen und einigen Reaktionsprodukten

Verbindung, Lösungsmittel	τ-Werte [ppm]	Kopplungen (Hz)
(CO) ₂ Cr-CN-CH ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅ CDCl ₃ , i TMS	5.62s, 2H (-CH ₂ -) 5.66q, 2H (CH ₂ -Ester) 8.67t, 3H (CH ₃ -Ester)	J _{HH} , Ester 7.5 Hz
[(P(C ₆ H ₅) ₃) ₂ PtCl(CN-CH ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅)]BF ₄ CDCl ₃ , i TMS	2.53m, 30H (Ph ₃ P) 6.1q, 2H (CH ₂ -Ester) 6.26t, 2H (CH ₂) 8.8t, 3H (CH ₃ -Ester)	J _{HH} , Ester 7 Hz J _{P-CH₂} 10 Hz
 CDCl ₃ , e TMS	2.57s, 2H (OH) 5.7 s, 2H (-CH ₂ -) 5.87q, 2H (CH ₂ -Ester) 7.7 s, 12H (CH ₃) 8.83t, 3H (CH ₃ -Ester)	zu wenig aufgelöst
 CDCl ₃ , oTMS	2.43, 2.68m, 31H (Ph ₃ P) ^a 6.06q, 2H (CH ₂ -Ester) 6.57m, 1H (NH-C=CH) 6.85m, 1H (O-CH<) 8.85t, 3H (CH ₃ -Ester) 9.33d, 3H (CH ₃)	J _{CH₂-CH₃} 7 Hz J _{CH-CH₃} 6 Hz J _{H-H} Zu wenig aufgel.
 CDCl ₃ , i TMS	2.17, 2.72m, 34 H (Ph ₃ P+Aromat) 3.56s, b 1H (NH) H 7.85s, 1H (C=C)	
 CDCl ₃ , i TMS	2.45, 2.70m, 31H (Ph ₃ P) ^a 5.92q, 2H (CH ₂ -Ester) 8.75t, 3H (CH ₃ -Ester)	J _{HH} , Ester 7 Hz
 CDCl ₃ , i TMS	2.25, 2.60m, 31H (Ph ₃ P) ^a 5.95q, 2H (CH ₂ -Ester) 7.03t, 1H (>CH) 8.25 2xd, 2H (>C<H) 8.82t, 3H (CH ₃ -Ester)	J _{CH₂-CH₃} 7 Hz J _{CH-CH₃} 11 Hz J _{gem C<H} 8 Hz
 CDCl ₃ , e TMS	2.40, 2.66m, 31H (Ph ₃ P) ^a 6.08q, 2H (CH ₂ -Ester) 7.17t, 1H (>CH) 6.62s, 3H (CH ₃ -Methylester) 8.23m, 2H (>CH ₂) 8.9t, 3H (CH ₃ -Ester)	J _{CH₂-CH₃} 7 Hz J _{CH-CH₃} 10,5 Hz J _{gem CH₂} zu wenig aufgelöst

a) 1H-Signal vermutlich von Ph₃P verdeckt

Tab. 6

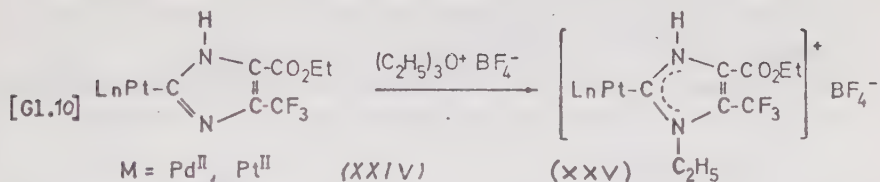
Reaktionsprodukte aus Isocyanategsterkomplex und Salicylaldehyd IR-Spektren [cm^{-1}] in KBr

Verbindung	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{CS}}(\text{CO}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{carben})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)/\nu_{\text{sym}}^{\text{carben}}$	Sonstige
 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^-$	3395Sch 3340m	3075Sch 3050m-s	1710Sch 1697sst	1626st 1613, 1582Sch Carboxamid- bande	1217m, 1192Sch, 1174Sch, 1150sst	275s [$\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$]
 $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}]\text{BF}_4$	-	3060s	-	-	-	2121sst [$\nu(\text{CO})$] 1045sst, b [$\nu(\text{BF}_4)$] 340, 348s [$\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$]
 $\text{Co}(\text{Cl})(\text{dmg})_2$	3260s	3050, 2980 2920s	1730Sch 1703st	1570st	1238st, b	1092m [$\nu(\text{NO})$]
 $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCHO}$	3345st	3080, 2900s	1710st	1685Sch 1674sst	-	1526st [$\nu(\text{C}=\text{C})$] ? [$\delta(\text{NH})$] ?

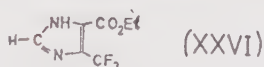
O=CNC1=C(C(=O)O2C=CC=CC=C2O1)C=CC=CC=C3C=CC=CC=C23
$$\text{LnPt}-\text{CN}-\underset{\text{O}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CO}_2\text{Et} \quad (\text{xxii})$$


Neue Banden im IR-Spektrum von XXIII sind die ν_{NH} -, die $\nu_{\text{as}} \text{N}=\text{C}=\text{O}$ sowie die νBF_4^- -Absorption. Zudem wird - wie stets - beim Übergang vom carbanionischen zum Carbenliganden ein Anstieg der $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ -Absorption um 20cm^{-1} beobachtet.

Die Reaktion von CF_3CN mit dem höherwertigen Platin(II)- oder Palladium(II)-komplex II bleibt erwartungsgemäß nicht auf der Stufe des β -Ketiminisocyanids XIII stehen, sondern verläuft weiter zum Imidazol-2-ato-komplex XXIV. Diese Komplexe lassen sich mit HBF_4 zu den entsprechenden Imidazolin-2-yliden-komplexen protonieren bzw. mit Meerweinsalz alkylieren. (XXV) (Gl.10).



Eine analoge, mit $\text{PPh}_3\text{CuCl}(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})$ geführte Reaktion ergibt auch hier (vgl. II.1.4.1.) nicht den entsprechenden Carbenkomplex am einwertigen Kupfer, sondern sein Zerfallsprodukt PPh_3CuCl . In einer kupferkatalysierten Reaktion (vgl. exp. Teil) konnte die organische Komponente 4-Trifluormethyl-5-carbäthoxy-2H-imidazol XXVI in hohen Ausbeuten erzeugt werden.

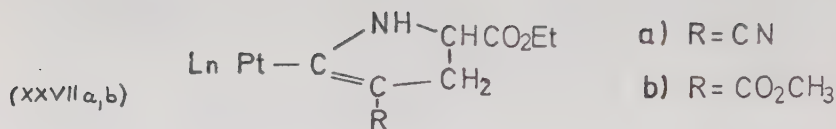


Andere Nitrile wie Acetonitril, Benzonitril, Malodinitril (vgl. Kap. III), Cyanessigsäureester, Cyanameisensäureester, Tetracyanoäthylen und Trichloracetonitril konnten auf diese Weise nicht zur Reaktion gebracht werden.

II.1.4.3. C-koordinierte Pyrrolin- und Pyrrolkomplexe.

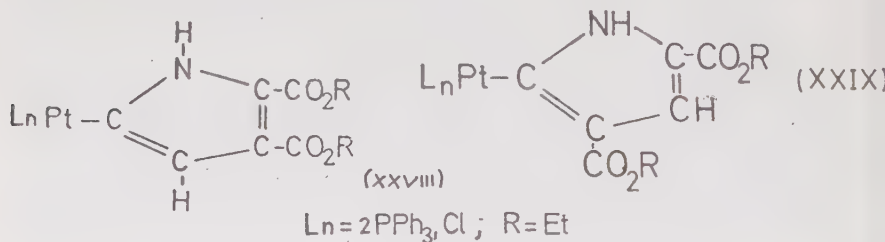
Huisgen,⁴⁹⁾ Schöllkopf⁴⁷⁾ und Saegusa⁵⁵⁾ konnten zeigen, daß Michaelssysteme sowohl 1,3-Dipole als auch α -metallierte Isonitrile über die aktivierte CC-Doppelbindung unter Bildung von Pyrrolinen aufnehmen. So war zu erwarten, daß auch II mit Michaelssystemen wie Acrylnitril und Acrylsäuremethylester reagiert. Tatsächlich lieferte die Umsetzung die carbanionischen Heterocycluskomplexe XXVIIa und XXVIIb in guten

Ausbeuten.

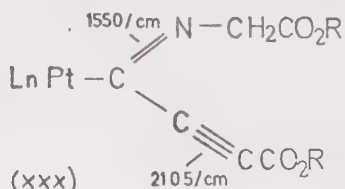


Daß in allen Fällen regiospezifische Additionen ⁵⁹⁾ zu beobachten sind, ist aus der hohen Asymmetrie im "Platinnitrilylid" (VI) erklärlich; eine Ladungsvertauschung zwischen dem elektrophilen Isonitrilkohlenstoff und dem nukleophilen Methylen-carbanion ist außerordentlich unwahrscheinlich.

Die Umsetzung von Propiolsäureäthylester mit II führt nach dreitägiger Reaktionsdauer zu einem Produkt, das als XXVIII oder XXIX formuliert werden könnte

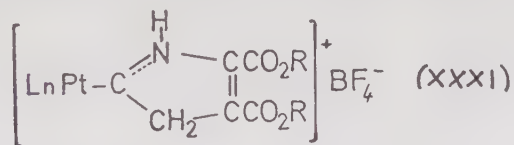


IR- wie ¹H-NMR-spektroskopisch ist eine Unterscheidung zwischen beiden Strukturen nur schwer möglich. Deshalb erwies sich gerade hier die Isolierung einer Zwischenstufe als besonders wertvoll: Bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen konnte bereits nach eintägiger Reaktionsdauer der komplex XXX isoliert werden.



Im IR-Spektrum ist die C≡C-Valenzschwingung bei 2105cm⁻¹ neben der typischen "Carbenbande" bei 1550cm⁻¹ sowie zwei Esterbanden bei 1732cm⁻¹ und 1610cm⁻¹ zu sehen. Die 1,2-Addition des Propiolsäure-

esters ist demnach der erste Schritt der Reaktion, so daß die Additionsrichtung für den zweiten Schritt festgelegt ist. Entgegen der Erwartung wird somit nicht XXIX, sondern der isomere 4,5-Di(carbäthoxy)-pyrrol-2-ato-komplex, d.h. das "Anti-Michael-Produkt" XXVIII gebildet. Die Protonierung mit HBF_4 in Äther liefert ein farbloses Produkt, das im IR-Spektrum weiterhin nur eine Esterfrequenz bei 1656 (1681Sch) cm^{-1} zeigt. Beide Estergruppen sind also nach wie vor konjugiert, so daß eine Protonierung in 5-Stellung ausgeschlossen werden kann. Wir formulieren deshalb das protonierte Produkt als XXXI



Eine "Anti-Michael-Orientierung", wie sie hier beobachtet wurde, liegt mit Sicherheit in den Reaktionsprodukten mit Acrylnitril bzw. Acrylsäuremethylester nicht vor. Im Falle von XXVIIa,b stehen, wie die IR-Daten zeigen ($\nu_{\text{CN}} = 2169\text{cm}^{-1}$, $\nu_{\text{CO}_2\text{Et}} = 1640\text{cm}^{-1}$), Nitril- und Estergruppe in Konjugation zur Doppelbindung. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum finden wir für das CH-Proton ein Multiplett (Intensität 1), für die CH_2 -Protonen zwei Dubletts (Intensität 2), was nur mit einer Michael-Orientierung zu vereinbaren ist.

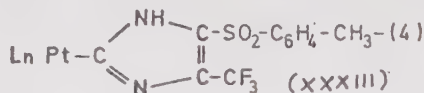
II.2. Reaktionen an Komplexen des p-Toluolsulfonylmethylisocyanids

II.2.1. Metallkomplexe mit dem p-Toluolsulfonylmethylisocyanid-liganden

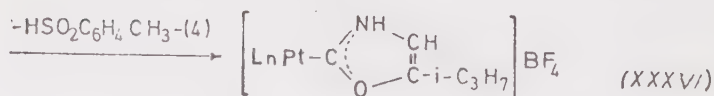
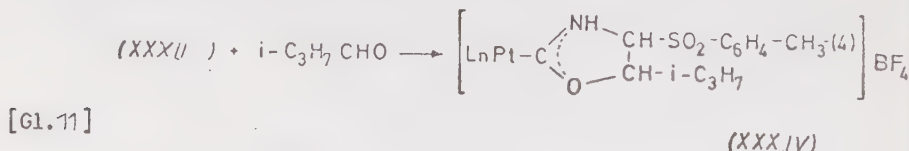
Die Komplexe $J_2Pd(CNCH_2SO_2C_6H_4-CH_3(4))_2$ und $[(PPh_3)_2PtCl(CNCH_2SO_2C_6H_4CH_3)]BF_4$ (XXXII) wurden nach gebräuchlichen Methoden dargestellt (vgl. exp. Teil).

Im IR-Spektrum treten charakteristische Frequenzen bei $2230cm^{-1}$ (ν_{CN}), $1335cm^{-1}$ ($\nu_{as}SO_2$) und $1150cm^{-1}$ (ν_sSO_2) (vgl. Tab.7) auf. Das 1H -NMR-Signal der Methylenprotonen von XXXII bei $\tau 5.88ppm$ ist wiederum (vgl. Tab.7) zum Triplet aufgespalten (vgl. II.1.1.1.). Die Kopplungskonstante beträgt $J^{31}P-CH_2 = 9.5Hz$.

II.2.2. [3+2]-Cycloadditionen an $[(PPh_3)_2PtCl(CNCH_2C_6H_4-CH_3(4))]BF_4$
Bei der Addition von CF_3CN an XXXII entsteht ein Cycloadditionsprodukt (XXXIII) das dem Produkt XXIV (vgl. II.1.4.3.) entspricht, und das durch IR-Spektrum (Tab.8) Elementaranalyse (Tab.17b) und Molekulargewichtsbestimmung charakterisiert wurde.



Setzt man XXXII mit Acrylnitril oder Isopropanal* um, so erhält man Verbindungen, in deren IR-Spektren keine ν_{SO_2} -Absorptionen mehr vorhanden sind. Wir schließen in Übereinstimmung mit der Analyse, daß sich hier aus den gebildeten Primärprodukten XXXIV und XXXV p-Toluolsulfinsäure abspaltet und so die aromatischen Heterocyclenkomplexe XXXVI und XXXVII (Gl.11,12) gebildet werden.



* Über Cycloadditionen von Aldehyden und Ketonen an einen Osmium(II)-p-Toluolsulfonylmethylisocyanidkomplex berichteten kürzlich Roper et al.⁶⁰⁾

Tab. 7 IR[cm⁻¹]^a und ¹H-NMR-Daten von Metallkomplexen mit p-Tosylmethylisocyanid

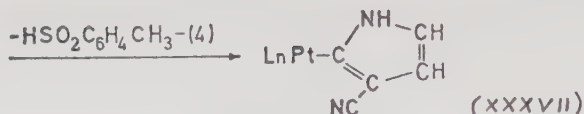
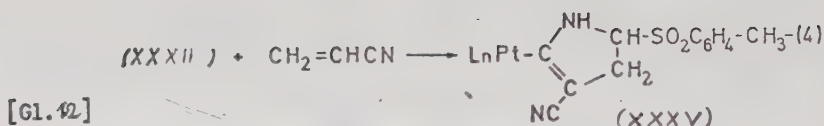
Verbindung	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{NC})$	$\nu(\text{SO}_2)$	Sonstige Absorptionen	¹ H-NMR [CDCl ₃ , eTMS, ppm]
$\text{Pt}(\text{Cl})(\text{CNCH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{BF}_4$	3000sch, 3055s 2920, 2930s	2237st	1335st-m 1153st	1060sst, b [(BF ₄)]	τ 2.47, 2.77 (m, C ₆ H ₄); (3H+4H): 5.88 (t, -CH ₂ -, 2H); 7.60 (s, CH ₃ , 3H) J(31P-CH ₃): 9.5 Hz
$\text{J}_2\text{Pd}(\text{CNCH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$	3060ss 2980m, 2920s	2226sst	1335, 1322st 1155sst	-	

^a in KBr

Tab. 8 IR-Spektren [cm⁻¹] von Additionsprodukten an $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3] \text{BF}_4$ ^a

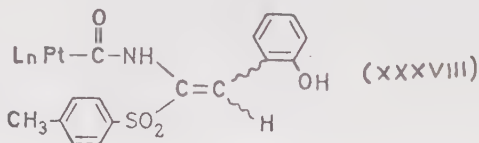
Verbindung	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{carben})$	$\nu(\text{SO}_2)$	Sonstige Absorptionen
$\text{P}_2\text{Pt}(\text{Cl})-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \\ \text{CF}_3 \\ \text{0,5 CH}_2\text{Cl}_2 \end{array}$	3440, 3315s	3070sch 3055m 2920ss	1596m 1565Sch	1345Sch 1326m 1150st 1130Sch	300ss[$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{Pt}(\text{Cl})\text{CONH}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2$ 	3380s	3070sch, 3050s	1607Sch, 1595s-m (Carboxamid)	1303Sch 1300m 1285Sch 1143st	3530s[$\nu(\text{C=O})$] 1536m[$\nu(\text{C=C})$?] 300ss[$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$[\text{Ph}_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{Cl})-\text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$ 	3445m 3305Sch	3070sch 3050m 2980, 2870ss	1660Sch 1647m-st 1622Sch	-	2198st[$\nu(\text{C=N})$] 300, 280s, [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$[\text{Ph}_3\text{P}]_2\text{Pt}(\text{Cl})-\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ · CH ₂ Cl ₂	-	3070sch 3050m 2958m 2920, 2860s	-	-	295s[$\nu(\text{Pt-Cl})$]

^a in KBr



Eine ähnliche Aromatisierungstendenz wurde im Falle des Produkts XXIV beobachtet. In den aromatischen Heterocyclenkomplexen fehlt vermutlich infolge der starken Schwingungskopplung im Ring - die charakteristische "Carbenbande"; Gruppenfrequenzen einzelner Mehrfachbindungsbereiche sind in solchen Systemen im Allgemeinen nicht mehr lokalisiert ^{61,62)} und treten infolgedessen nur noch mit geringer Intensität auf.

Die Umsetzung von Salicylaldehyd mit XXXII liefert einen Carboxamidkomplex XXXVIII, der die Tosylgruppe an einer CC-Doppelbindung trägt. Freie Alkenylformamide wurden von Schöllkopf bei der Umsetzung α -metallisierter Isonitrile mit Aldehyden im protischen Medium erhalten. ⁶³⁾



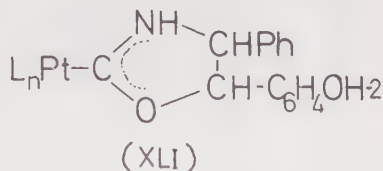
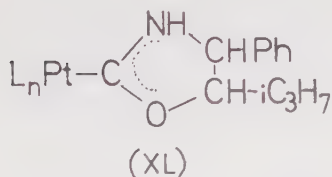
II.3. Reaktionen an Benzylisonitrilkomplexen

Die Komplexe $[(PPh_3)_2PtCl(CNCH_2C_6H_5)]BF_4$ (XXXIX) und $J_2Pd(CNCH_2C_6H_5)_2$ wurden dargestellt (vgl. exp. Teil) und elementaranalytisch, IR- und 1H -NMR-spektroskopisch (Tab.9) charakterisiert.

Die Methylenprotonen im komplexgebundenen Benzylisocyanid sind weniger acid als die im Isocyanessigesterkomplex (II.1) oder im Tosylmethylisocyanidkomplex (II.2.). Aus diesem Grunde sind stärkere Basen als Triäthylamin erforderlich, um die Deprotonierung zu bewirken. Auch zur Metallierung von freiem Benzylisocyanid werden stärkere Basen (Kaliumtertiärbutanolat, Butyllithium)⁶⁴⁾ benötigt.

So gelang die Umsetzung von Isopropylaldehyd und Salicylaldehyd mit XXXIX in Gegenwart von Kaliumtertiärbutanolat oder NaOH. Beide Male entstehen Oxazolidin-2-ylidenkomplexe XL und XLI, die durch IR-Spektren und Elementaranalyse eindeutig bestimmt sind.

Daß die elektrocyclische Ringöffnung zum Carboxamidokomplex hier auch im Falle des Salicylaldehyds unterbleibt (vgl. jedoch II.1.4.1.), ließ auf eine geringere Acidität des C-4-Protons schließen. Eine reduzierte Acidität auch der NH-Protonen zeigt sich darin, daß keines der beiden Produkte zum Oxazolin-2-ato-komplex deprotoniert werden kann (vgl. jedoch II.1.).



Tab. 9 Charakteristische Daten von Benzylisocyanid-Metallverbindungen

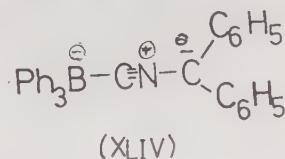
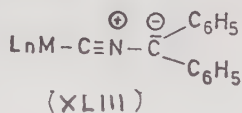
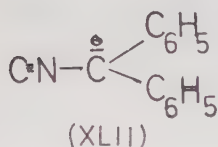
Verbindung	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{NC})$	sonstige Absorptionen	$^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3 , eTMS , ppm)
$[\text{(Ph}_3\text{P)}_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{-CNCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{BF}_4$	3075 Sch, 3055 s	2240 st	1052 sst, b [$\nu(\text{BF}_4)$]	τ 2.53, 2.87, 3.50 (m, C_6H_5 , (30-45)H) 5.99 (t, CH_2 , 2H) J(σ : P-CH_2): 9.5 Hz
$\text{J}_2\text{Pd}(\text{CNCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$	3050 Sch 3030 s 2940, 2910 s	2236 sst	-	

Tab. 10 IR-Spektren von Additionsprodukten an $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{CNCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{BF}_4$

Verbindung	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	ν_{as} (Carben)	Sonstige Banden
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{-C} \begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{OH-(2)} \end{array}]\text{BF}_4$	3220 s	3070 Sch 3055 s, 2930, 2960 ss	1565 m	3550 [$\nu(\text{OH})$], 1055 sst [$\nu(\text{BF}_4)$] 310 [$\nu(\text{Pt-Cl})$] s
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{-C} \begin{array}{c} \text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}]\text{BF}_4$	3310 m, b	3075 Sch, 3050 m 3000, 2975, 2945 s	1585 Sch 1575 st	1753 st [$\nu(\text{CO}_2)$], 1058 sst, b [$\nu(\text{BF}_4)$] 308 s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{-C} \begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{I-C}_6\text{H}_7 \end{array}]\text{BF}_4$ · CH_2Cl_2	3310 m-s	3070 Sch, 3055 m 2985 s	1586 Sch 1565 st	1055 sst, b [$\nu(\text{BF}_4)$] 310 s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]

11.4. Versuche zur Umsetzung von Benzhydrylisonitril

Löst man im Benzhydrylisonitril das α -ständige Proton ab, so sollte das entstehende Carbanion XLII nicht nur durch die elektronegative Isocyangruppe, sondern auch durch die Wechselwirkung mit den beiden Phenylgruppen stabilisiert sein. Ein komplexgebundenes deprotoniertes Benzhydrylisonitril wäre ein "metallorganisches Nitrilylid". (XLIII)



Ähnliche Nitrilylide (XLIV) wurden von Hesse⁶⁵⁾ mit Carbonylverbindungen zu Oxazoliniumbetainen umgesetzt.

Die synthetisierten Benzhydrylisonitrilkomplexe sind in Tab.11 aufgeführt und zeigen die zu erwartenden IR-Absorptionen.

Setzt man $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}(\text{CNCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]\text{BF}_4$ mit Triäthylamin um, so bildet sich - auch in Gegenwart eines Dipolarophils - sofort und ausschließlich der Komplex $\text{trans}-[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}(\text{CN})]$. Über ähnliche Desalkylierungsreaktionen wurde bereits mehrfach berichtet.^{66,67,68)}

Tab. 11 IR-Absorptionen [cm^{-1}] von Benzhydrylisnitril-Komplexen

Verbindung ^a	$\nu(\text{CN})$	Sonstige Banden
$\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	3060, 3030, 2920s	310, 322s [$\nu(\text{Pd-Cl})$]
$\text{Br}_2\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	3060, 3020, 2915s	271s [$\nu(\text{Pd-Br})$]
$\text{J}_2\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	3060, 3025s 2910ss	-
$\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	3055, 3030s 2920ss	320s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	3060, 3030s 2920m, 2850s	310s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{Ph}_3\text{PPt}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$	3070Sch, 3060m 3020Sch, 2920s	300, 335s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BF}_4 \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	3075Sch, 3055m 2930s	1055sst, b [$\nu(\text{BF}_4)$] 342s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
<i>trans</i> -(Ph_3P) ₂ Pt(Cl)CN	3070, 3045s	324m, 318s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PPh}_2$	3050, 3030 2940s	-

III. REAKTIONEN AN DER KOORDINIERTEN ISOCYANGRUPPE

III.1. Synthese von Carboxamidokomplexen

Bisher sind in der Literatur drei Synthesewege für Carbamoylkomplexe bekannt:

- a) Die Insertion von organischen Isocyanaten in die Metall-H-Bindung von Hydridokomplexen.⁶⁹⁾



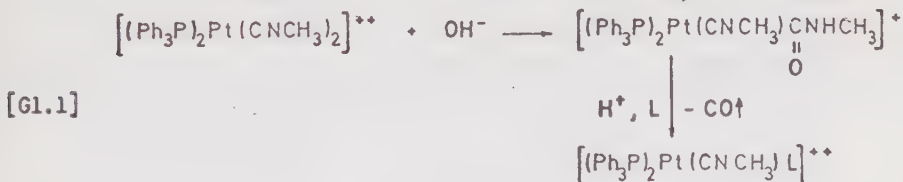
- b) Die Addition von Aminen an kationische Carbonylkomplexe⁵⁴⁾



- c) Die Umsetzung von Metallcarbonylatanionen mit Carbamoylchloriden⁷⁰⁾



In einem Fall wird über die Addition von Hydroxylionen an einen dikationischen Platin(II)-Isonitrilkomplex berichtet (Gl.1)^{71)*}



während die Reaktion mit Wasser nicht zu Carbamoylkomplexen führte.**

Carbamoylliganden werden durch Protonensäuren sehr leicht und glatt in Carbonylkomplex und freies Amin zurückgespalten. (Gl.2)



*die Rückreaktion Carboxamidkomplex $\longrightarrow$ Isonitrilkomplex wurde kürzlich beschrieben^{19b)}

**Die Hydrolyse von $(PPh_3)_2Rh(CNCH_3)Cl$ durch längeres Rückflußkochen in THF/H₂O führte nicht zum Carbamoylkomplex, sondern weiter zum stabileren $(PPh_3)_2Rh(CO)Cl$ und freiem Methylamin.¹³⁾

The first thing I noticed when I stepped out of the car was the cold. It was a sharp contrast to the warm blanket I had been sitting under. The air was crisp and clear, and I could see the stars in the night sky. I took a deep breath and felt a sense of peace wash over me.

I walked towards the house, my feet crunching on the snow. The moon was full and bright, casting a soft glow over the landscape. I could hear the distant sound of a train or a car, but it didn't bother me. I was alone, and that was exactly what I needed.

I reached the front door and unlocked it. The house was dark, but I knew where everything was. I turned on the lights and saw the familiar furniture. It felt like I had come home.

I walked to the kitchen and opened the refrigerator. There was a note on the door from my mother, reminding me to take care of myself. I smiled and nodded. I would. I always did.

I went back to the living room and sat on the couch. I looked at the clock on the wall. It was late, but I didn't mind. I was home, and that was all that mattered.

I picked up a book from the coffee table and started to read. The story was about a person who had lost everything and was trying to find their way back. It felt like I was reading about myself.

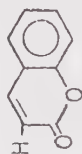
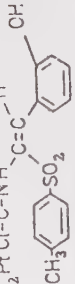
I turned the page and saw a picture of a person who looked like I did. I stared at it for a moment, then I looked away. I didn't want to think about it. I didn't want to remember.

I closed the book and put it back on the table. I looked at the clock again. It was even later now. I should go to bed, but I didn't want to.

I stood up and walked to the window. I looked out at the snow-covered landscape. The stars were still there, and the moon was still full. I felt a sense of hope.

I went back to the couch and sat down. I looked at the clock one more time. It was late, but I was home. I was safe. I was happy.

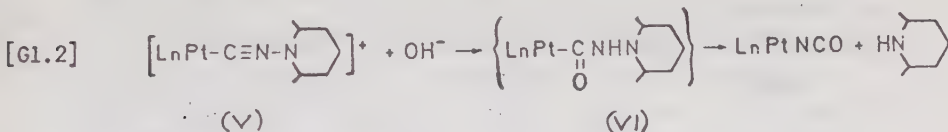
Tab. 1: IR-Spektren [cm^{-1}] von Carboxamidoplatin(II)-Verbindungen

Verbindung ^a	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C=O})$	Sonstige Banden
$\text{P}_2\text{PtCl}(\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$	3435Sch, 3390m	3075Sch, 3050m-s 2985, 2930, 2895s	1594sst, 1585Sch	1735Sch, 1724st [$\nu(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$] 1224Sch, 1178st, 1156sch
$\text{P}_2\text{PtCl}(\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)$ 	3395Sch, 3340m	3075Sch, 3050m-s	1626st, 1613, 1582Sch	1710Sch, 1697sst, [$\nu(\text{CO}_2\text{R})$] 1217m, 1192Sch, 1174Sch, 1150sst, 275s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{P}_2\text{PtCl}(\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5)$	3440m-Sch	3070Sch, 3055m 2920s	1606st, 1600Sch, 1585Sch, 1572Sch	1180Sch, 1156st-m
$\text{P}_2\text{PtCl}(\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{11})$	3425m-s	3075Sch, 3055m 2925st, 2850m	1600st, 1586Sch 1570Sch	1188Sch, 1157m-st
$\text{P}_2\text{PtCl}(\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)$ 	3410s	3070Sch, 3045m 2900s	1620st, 1595Sch	1316st, 1300Sch + 1181Sch, 1153Sch, 1130st-sst [$\nu(\text{SO}_2)$]
$\text{P}_2\text{PtCl}(\text{C}(\text{O})\text{NH}-\text{C}(\text{H})(\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)$ 	3380s	3070Sch, 3050s	1607Sch, 1595m	3530s [$\nu(\text{OH})$] 1536m [$\nu(\text{C=C})$] ? 1308Sch, 1300m, 1285Sch, 1143st [$\nu(\text{SO}_2)$]

a) P = $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$

III.1.3. Umsetzung eines kationischen N-Isocyan-2.6-dimethylpiperidin-komplexes mit Hexafluoracetonsesquihydrat.

Die Addition von Hydroxid an $\left[(\text{PPh}_3)_2 \text{PtCl}(\text{CN}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_2 \text{H}_5 \diagdown \\ \diagdown \text{C}_2 \text{H}_5 \diagup \end{array}) \right] \text{BF}_4$ (V) war von besonderem Interesse, da man auf diesem Weg zu dem äußerst labilen Carbazoylkomplex (VI) gelangen sollte. (Gl.3)



Beim Versuch ihrer Synthese aus kationischen Carbonylverbindungen und 1.1-Dialkylhydrazin erhielt Angelici nur Isocyanatokomplexe.⁷⁴⁾ Setzt man V mit Hexafluoracetonsesquihydrat und Triäthylamin um, so bilden sich alsbald schöne Kristalle, die im IR-Spektrum sehr starke Absorptionen bei 2244cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{NCO}$) und 1350cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{NCO}$) aufweisen und wie ein 1:1 Gemisch aus $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}(\text{NCO})$ und $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{NCO})_2$ analysiert werden.

III.1.4. Zur Umsetzung von Neutralkomplexen mit Hexafluoracetonsesquihydrat

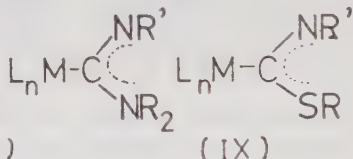
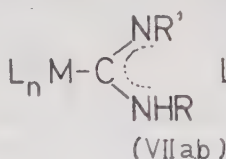
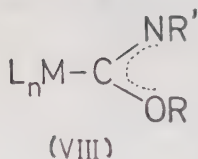
Neutralkomplexe wie $\text{Ph}_3\text{PPtCl}_2(\text{CNC}_6\text{H}_{11})$ reagieren nicht zu Carbamoyl-komplexen. Diese – vermutlich intermediär gebildete – anionische Zwischenstufe ist nicht stabil (III.1.1.) und zerfällt selbst im Basischen zu aminhaltigen Platinverbindungen (wie I). Daneben fällt in geringen Ausbeuten auch der Komplex $\text{PPh}_3\text{PtCl}_2(\text{CO})$ an, der beim Arbeiten mit NaOH nicht isoliert werden konnte. Seine Isolierung stützt die Annahme einer intermediären Bildung eines Carboxamido-komplexes.

Die Addition von Wasser aus wasserhaltigem THF an

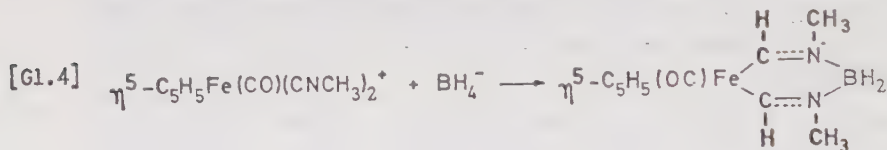
$\left[(\text{PPh}_3)_2 \text{PtCl}(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et}) \right] \text{BF}_4$ gelang im Autoklaven unter CO_2 Überdruck; nach dreiwöchiger Reaktionszeit entstand der entsprechende Carbamoyl-komplex in nur 10% Ausbeute.

III.2. Addition CH-acider Verbindungen an kationische Isonitrilkomplexe: Synthese von α -metallierten Enaminen

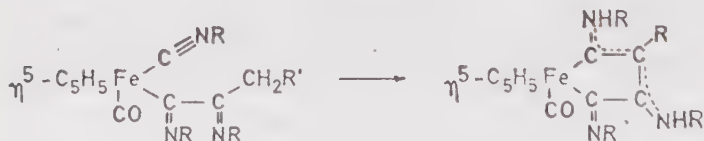
Die Addition von Verbindungen des Typs H-X an die Isocyanfunktion koordinierter Isonitrile ist bekannt. Besonders eingehend untersucht wurden die Reaktionen mit Aminen ($X = \text{NR}_2, \text{NHR}$), Alkoholen ($X = \text{OR}$) und Thioalkoholen ($X = \text{SR}$) bzw. ihren Anionen,⁷⁵⁾ bei denen Carbenkomplexe der allgemeinen Form VIIa,b, VIII bzw. IX entstehen.



Kürzlich gelang die Addition von BH_4^- an Isocyanidkomplexe (Gl. 4) zu Bor-Stickstoff-Metallheterocyclen.⁷⁶⁾

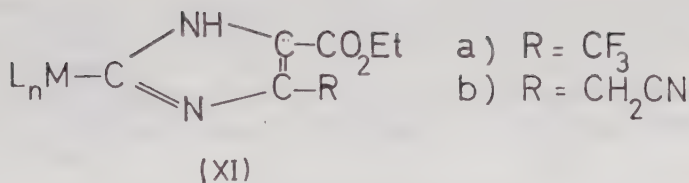


Auch über eine 1.2-Addition von CH-aciden Verbindungen wurde bereits berichtet: Die Mehrfach-Insertion von Isonitril in die Metall-Alkyl-Bindung von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})\text{CH}_2\text{R}$ nahm in dritter Stufe folgenden Verlauf:⁷⁷⁾

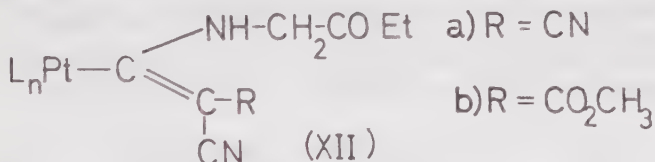


Wie wir fanden, lassen sich derartige Additionen CH-acider Verbindungen an die metallkoordinierte Isocyangruppe auch gezielt durchführen. Malodinitril, Cyanessigsäuremethylester und Acetessigsäureäthylester bzw. deren Anionen reagieren unter milden Bedingungen mit Palladium(II)- und Platin(II)-Isonitrilkomplexen.

Bei der Umsetzung von $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})]\text{BF}_4$ (X) mit CF_3CN unter Basenkatalyse (vgl. II) war das Cycloadditionsprodukt XIa entstanden. Entsprechend könnte mit Malodinitril ein analoges Produkt XIb erwartet werden.



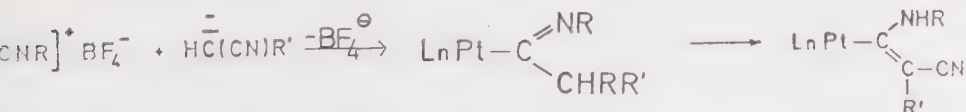
Im IR-Spektrum des Reaktionsproduktes von X mit Malodinitril ist zwar erwartungsgemäß die starke νNC -Absorption des Isonitrilkomplexes X bei 2266cm^{-1} verschwunden und eine neue Bande bei 3315cm^{-1} (νNH) aufgetaucht. Eine Formulierung XIb kann jedoch weder das Auftreten zweier νCN -Nitrilabsorptionen, noch deren langwellige Lage bei 2196 und 2178cm^{-1} erklären (vgl. Tab. 2). Ähnlich niedrige Frequenzen sind vielmehr typisch für Nitrilfunktionen in Konjugation mit CC-Doppelbindungen.⁷⁸⁾ Umgekehrt erscheint die νCO -Ester im Vergleich zum Ausgangskomplex X fast unverändert bei 1746cm^{-1} was gegen ihre Konjugation und damit ebenfalls gegen XIb spricht. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsproduktes (vgl. Tab. 3) ist zudem ein Dublett bei $\tau 5.76\text{ppm}$ zu finden, was beweist, daß die Methylengruppe des Isocyanessigesterliganden nicht an der Reaktion teilgenommen hat. Der Strukturvorschlag XII steht demgegenüber voll im



Einklang mit sämtlichen spektroskopischen Befunden.

Eine weitere Stütze für die Enaminstruktur XII erwächst aus der Umsetzung von X mit Cyanessigsäuremethylester. Nach dem IR-Spektrum bleibt auch hier die Nitrilgruppe erhalten. Neben der wiederum langwellig verschobenen Nitrilabsorption (νCN , 2186cm^{-1}) ist für XIIb insbesondere das gleichzeitige Auftreten einer hohen und einer tiefen $\nu(\text{CO})$ -Esterschwingung bei 1751 ($\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) bzw. 1646 (CO_2CH_3) cm^{-1} charakteristisch.

Damit kann man folgenden Reaktionsverlauf annehmen:



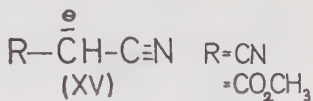
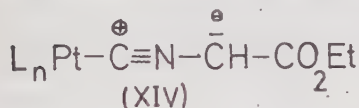
Tab. 2 Reaktionen an der koordinierten Isocyanogruppe, CH-acide Additionen.
IR-Absorptionen [cm^{-1}] von α -C-koordinierten Enaminkomplexen

Verbindung ^o	$\nu(\text{N})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{N}=\text{C}=\text{C})$	Sonstige Banden
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl} \left[\text{C}(\text{INHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right) \right]$	3230s-as	3070Sch, 3050s 2905, 2940, 2900ss	2186m-st	1545st	1751st [$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$] 1646st-asst [$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$] 298s [$\nu(\text{Pt-Cl})$] 1270st, 1195sst [$\nu_{\text{s}}(\text{Ester})$]
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl} \left[\text{C}(\text{INHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix} \right) \right] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	3315m	3070Sch, 3055m 2980, 2900s	2196, 2178st-asst	1546st, 1535Sch	1746sst [$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$] 1198sst-as [$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$] 302s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl} \left[\text{C}(\text{INHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5) \left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix} \right) \right]$	3320s	3070Sch, 3055m-s	2201st-sst, 2182st	1530Sch, 1520sst	310s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{P}_3\text{PtCl} \left[\text{C}(\text{INHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5) \left(\text{C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{CH}_3 \right) \right] \cdot 0,5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	3210s	3070Sch, 3050s-s	2135st	1540st, br	1644 [$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$] 1183-as [$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$] 295s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl} \left[\text{C}(\text{INHCH}_2) \left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right) \right]$	3238s, 3175Sch	3075Sch, 3055m-s 2940, 2920s	2186m-st	1558st	1662Sch, 1643st [$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$] 1195Sch, 1185m [$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$] 295s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{P}_3\text{PtCl} \left[\text{C}(\text{INHCH}=\text{CH}_2) \left(\text{C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{CH}_3 \right) \right] \cdot 0,5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	3210, 3140ss	3075Sch, 3055s, 2950s	2195m	1535st	1659Sch, 1630st-sst [$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$] 1186 [$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$] 301s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{P}_3\text{PtCl} \left[\text{C}(\text{INHCH}=\text{CH}_2) \left(\text{C}(\text{CN})_2 \right) \right] \cdot 0,5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	3335ss	3075Sch, 3055s	2198st, 2186Sch	1517st	1640st [$\nu(\text{C}=\text{C})$] 302s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{P}_3\text{PtCl} \left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NHCH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-CH}_3 \\ \text{C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix} \right) \cdot 0,5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	3320s	3075Sch, 3055, 2948s	2190m	1525st	1677st, 1652Sch [$\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$] 1321m, 1150Sch, 1145st-sst [$\nu(\text{SO}_2)$] 301s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{P}_3\text{PtCl} \left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NHCH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-CH}_3 \\ \text{C}(\text{CN})_2 \end{smallmatrix} \right) \cdot 0,5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	3325ss, 3260s	3075Sch, 3055s 2920, 2900ss	2202st-sst 2192Sch	1520st	1328m, 1145st [$\nu(\text{SO}_2)$] 302s [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$\text{P}_2\text{PtCl} \left[\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_{11}) \left(\text{C}(\text{CN})_2 \right) \right]$	3310s	3070Sch, 3050s-m 2920, 2845s-m	2195st-sst 2176st	1520st	320m [$\nu(\text{Pt-Cl})$]
$(\text{CH}_3\text{NC})_2\text{Pd} \left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH-CH}_3 \\ \text{C}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix} \end{smallmatrix} \right)_2$	3315Sch, 3265m	3015, 2975s 2930s	2260sst [$\nu(\text{CH}_2\text{NC})$] 2185sst 2175sst [$\nu(\text{CH})$]	1545sst, b	
$(\text{CH}_3\text{NC})_2\text{Pd} \left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH-CH}_3 \\ \text{C}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix} \right)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3255m, 3230, 3195Sch	3010, 2990ss, 2950m, 2930Sch	2250st 2265Sch [$\nu(\text{CH}_2\text{NC})$] 2185Sch, 2190sst [$\nu(\text{C}=\text{C})$]	1552sst	3520s, 3450m, b [$\nu(\text{OH})$] 1655Sch, 1640sst [$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$] + [$\delta(\text{OH})$]
$(\text{CH}_3\text{NC})_2\text{Pt} \left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH-CH}_3 \\ \text{C}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix} \end{smallmatrix} \right)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3320, 3303Sch 3250st-sst 3250Sch	3010ss, 2935s	2270Sch, 2255sst [$\nu(\text{CH}_2\text{NC})$] 2195, 2175sst [$\nu(\text{CH})$]	1540sst	3470m, b [$\nu(\text{CH})$] 1625s [$\nu(\text{OH})$]
$(\text{CH}_3\text{NC})_3\text{Pt} \left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH-CH}_3 \\ \text{C}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix} \right) \text{BF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3250n, 3200Sch	2950n-s 2930Sch 2850ss	2300Sch, 2275sst [$\nu(\text{CH}_2\text{NC})$] 2190sst [$\nu(\text{CH})$]	1570sst	3440m, b [$\nu(\text{CH})$] 1660Sch, 1645sst [$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$] 1060sst, b [$\nu(\text{CH})$]
$(\text{CH}_3\text{NC})_2\text{Pd} \left(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH-CH}_3 \\ \text{C}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \end{smallmatrix} \right)_2$	3270, 3150ss 3070s	2945m, 2930s 2900ss	2240n-st	1565, 1545st	1670st [$\nu(\text{C}=\text{O})$] 1635st [$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2\text{CH}_3)$]

^o P = $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$

Die Enaminsynthese ist nun keineswegs auf den Isocyanessigesterliganden beschränkt, sondern läßt sich auch mit den Platin-koodinierten Isocyaniden $\text{CNCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CNCH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$ (4), CNCH=CH_2 , CNCH_3 und $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ ausführen. Die IR-Spektren der Reaktionsprodukte sind in Tab. 2 aufgeführt, ausgewählte ^1H -NMR-Spektren finden sich in Tab. 3).

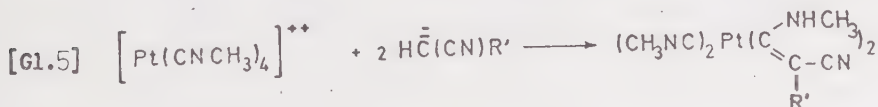
Die 1/1-Addition CH-acider Verbindungen an freie wie koordinierte Isocyanide ist ansich recht ungewöhnlich, so daß ihr hier beobachteter glatter Verlauf unter milden Bedingungen und in sehr hohen Ausbeuten überrascht. Beide Reaktionspartner besitzen aktivierte Methylengruppen und werden im basischen Milieu (NEt_3) mehr oder weniger weitgehend zu den Carbanionen XIV bzw. XV deprotoniert.



Daß hiervon lediglich XV zum Zug kommt und sich nucleophil an den positivierten Isonitrilkohlenstoff in X und XIV addiert, spiegelt wohl in erster Linie die außerordentliche Aktivierung wider, die die Isocyangruppe durch Koordination an Platin(II) bzw. Palladium(II) erfährt; auf der anderen Seite wird die konkurrierende Bildung von XI allein schon dadurch in den Hintergrund gedrängt, daß die zum carbanionischen Zentrum XV -ständige Nitrilgruppe in XV als elektrophiler Reaktionspartner für die deprotonierte Isocyanessigester-spezies ausscheidet.

Ausschließlich 1,2-Addition der Carbanionen XV über die metall-aktivierte Isocyangruppe erfolgt auch an die entsprechenden Platin(II)-komplexe des Benzyl- und Methylisocyanids, wobei letzterem als "nichtfunktionellem" Isonitril natürlich nur diese Reaktionsmöglichkeit bleibt.

Die gleichen Reaktionen lassen sich besonders einfach in wässriger Lösung führen, indem man zur Metallsalzlösung überschüssiges Methylisocyanid fügt und, ohne die gebildeten dikationischen Isonitrilkomplexe zu isolieren, mit der berechneten Menge $\text{H}_2\text{C}(\text{CN})\text{R}$ in NaOH versetzt. (Gl. 5)



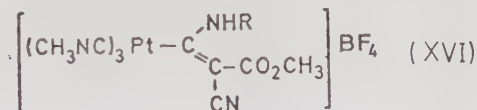
Tab. 3 $^1\text{H-NMR}$ -Daten von Enaminkomplexen [e TMS, CDCl_3]

Verbindung ^a	τ - Werte [ppm]	Kopplungskonst. (Hz)
$\text{P}_2\text{PtCl}[\text{C}(\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Et})(=\text{C}(\text{CN})_2)]$ · 2 CH_2Cl_2	2.40, 2.66 m, 31 H ($\text{Ph}_3\text{P}+\text{NH}$)	$J_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ 7 Hz
	4.83 s, 4 H ($2\text{CH}_2\text{Cl}_2$)	
	5.76 d, 2 H (CH_2)	
	6.15 q, 2 H (CH_2-CH_3)	
	8.90 t, 3 H (CH_2-CH_3)	
$\text{P}_2\text{PtCl}[\text{C}(\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{Et})(=\text{C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{CH}_3)]$	2.66, 2.70 m, 31 H ($\text{Ph}_3\text{P}+\text{NH}$)	$J_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ 7 Hz
	5.71 d, 2 H (CH_2)	
	6.20 q, 2 H (CH_2-CH_3)	
	8.95 t, 3 H (CH_2-CH_3)	
	6.76 s, 3 H ($\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}$)	
$\text{P}_2\text{PtCl}[\text{C}(\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(=\text{C}(\text{CN})_2)]$	2.65 m, 36 H ($\text{Ph}_3\text{P}+\text{C}_6\text{H}_5+\text{NH}$)	
	5.42 d, 2 H (CH_2)	
$\text{P}_2\text{PtCl}[\text{C}(\text{NHCH}_3)(=\text{C}(\text{CN})\text{CO}_2\text{CH}_3)]$	2.10, 2.45 m, 31 H ($\text{Ph}_3\text{P}+\text{NH}$)	
	6.55 s, 3 H ($\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}$)	
	8.20 m, 3 H (CH_3)	

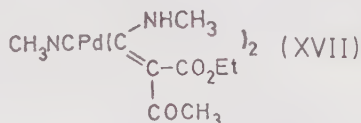
^a $\nu = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

schon nach wenigen Minuten beginnen sich dann gelbe bzw. farblose Kristallblättchen auszuscheiden. Hierbei werden in der Regel zwei Isonitrilliganden in anionische Enaminliganden umgewandelt.

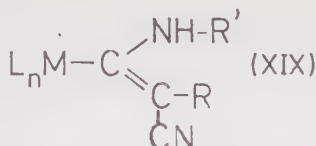
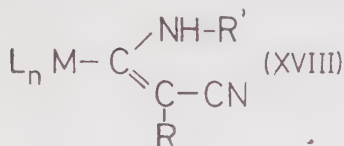
Dagegen reagiert bei der Umsetzung von $[(CH_3NC)_4Pt](BF_4)_2$ mit $NC-CH_2CO_2CH_3$ nur ein Isonitrilligand ab. (XVI)



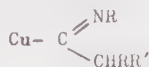
Vermutlich sterische Gründe dürften die Ursache für die Bildung eines Komplexes XVII sein, der in farblosen, schuppenförmigen Kristallen anfällt, wenn $(CH_3NC)_4Pd^{2+}$ mit Acetessigsäureäthylester umgesetzt wird.



Für das Auftreten von cis-trans-Isomeren XVIII bzw. XIX ergaben

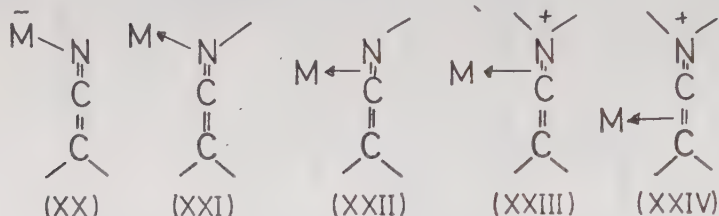


sich bei den von uns dargestellten Komplexen keine Anzeichen. Welche der beiden Formen XVIII oder XIX tatsächlich vorliegt, kann aufgrund der vorhandenen Daten nicht entschieden werden; für sterisch anspruchsvolle Reste R sollte jedoch XIX bevorzugt sein. Komplexe vom Typ XII, die auch als Carboxamidokomplexanaloga (Ersatz von =O durch =C(CN)R⁸¹⁾) aufzufassen sind, wurden kürzlich bei der Umsetzung α -Chlorenaminen mit Metallcarbonylanionen von King⁷⁹⁾ erhalten. Saegusa⁸⁰⁾ postulierte Komplexe der Art



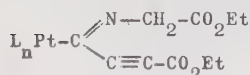
als Zwischenstufe bei der kupferkatalysierten Isonitrilinsertion in die CH-Bindung von z.B. Diäthylmalonat.

Weiterhin stehen die hier diskutierten carbanionischen Komplexliganden in enger Beziehung zu den Ketiminato- (XX),⁸²⁾ Ketenimin-(XXI),⁸⁷⁾ (XXII)⁸⁴⁾ und Ketenimmoniumliganden (XXIII, XXIV)^{79,85)}.



Weitere Untersuchungen an diesen leicht zugänglichen Komplexen sollen die Reaktionsweisen dieses neuen Liganden aufzeigen. Interessant wäre hier insbesondere seine Abspaltung unter milden Bedingungen.

Ein Komplex des Typs



wurde durch Addition von Propiolsäureäthylester an X erhalten.
(vgl. Kap. II)

IV. METALLKOMPLEXE MIT DIISONITRILEN

IV.1. Bis(2-isocyanäthyl)-carbonat (I) $\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{-O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{NC}$

Zwei Gründe veranlaßten uns, dieses Isonitril, welches nach der Ugi-Methode ¹⁾ in guten Ausbeuten zugänglich ist, als Komplexligand einzusetzen. Erstens sollte sich die Kohlensäurediesterbrücke sauer oder basisch zu den bereits bekannten Hydroxyisonitrilkomplexen (vgl. I) hydrolysieren lassen. Zweitens lehrten Modellbetrachtungen, daß dieses Diisonitril in der Lage sein sollte, als Chelatligand zu fungieren. Zudem ist die Zahl der Konformeren, die das Molekül bilden kann, infolge der planaren Anordnung der Carbonatgruppe bzw. aufgrund der Linearität der $\text{C}\equiv\text{N-C}$ -Sequenz so klein, daß auch von dieser Seite her die Bildung von Chelatkomplexen wahrscheinlich war.

Bei der Zugabe von Isonitril zur Metallkomponente fallen augenblicklich total unlösliche polymere Körper aus. Die oftmals schlechten Analysen dieser Verbindungen rühren vermutlich daher, daß der polymere Feststoff sowohl Ausgangskomplex wie freies Isonitril einschließt.

IV.1.1. Versuche zur Synthese von Komplexen

IV.1.1.1. Metallkomponente Palladium

Bei der Umsetzung von PdCl_2 , PdJ_2 , $\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{NCCH}_3)_2$ bzw. $[(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}]_2 (\text{BF}_4)_2$ in Lösung oder Suspension mit der berechneten Menge I, fallen sofort unlösliche polymere Verbindungen an. Das Auftreten von nur einer $\tilde{\nu}\text{NC}$ -Absorption bei $\text{ca. } 2230\text{cm}^{-1}$ (vgl. Tab.1) zeigt Metallkoordination beider Isonitrilgruppen an. Die Lage der $\tilde{\nu}(\text{CO}_3)$ -Banden bleibt dabei, wie erwartet, unverändert. Die Zusammensetzung der Verbindungen geht aus Tab.3 hervor.

IV.1.1.2. Metallkomponente Platin

Setzt man $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{NC-C}_6\text{H}_5)_2$ mit I im Molverhältnis 1:2 um, so entsteht auch hier ein unlöslicher Körper der ungefähren Stöchiometrie $(\text{RNC})_2\text{PtCl}_2$, $\text{R} = \text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)OCH}_2\text{CH}_2$, wobei nach dem IR-Spektrum beide Isonitrilgruppen koordiniert sind.

Ein gelblicher Feststoff der Zusammensetzung $(\text{RNC})\text{PtCl}_2$, $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{NC}$, fällt bei der Umsetzung von Tetrachloroplatinat(II) mit I an.

Tab. 1 Charakteristische IR-Absorptionen $\left[\text{cm}^{-1} \right]$ von Komplexen des Di(2-isocyanäthyl)carbonats ^a

Verbindung ^b	ν (CH)	ν (CN)	ν_{as} (CO ₂)	ν_{s} (CO ₂)	sonstige Banden
(CIN) Pd J ₂	2950, 2935 s	2230 sst	1752 sst	1255, 1230 sst, b	-
(CIN) ₃ Pd ₂ Cl ₄	2960, 2930 s	2235 sst	1749 sst, b	1255, 1235 sst, b	-
(CIN) ₂ Pd Cl ₂	2967 s	2252 Sch, 2227 sst	1754 sst	1258 sst, b, 1235 Sch	-
$\left[(\text{CIN})_2 \text{Pd Cl} \right] \text{BF}_4$	2940 s	2232 sst	1751 sst	1250 sst, b	1050 sst, b $\nu(\text{BF}_4)$
(CIN) ₂ Pt Cl ₂	2959, 2930 s	2234 sst	1749 sst	1260 sst, 1238 Sch	-
$\left[(\text{CIN})_2 \text{Pt} \right] \left[\text{PtCl}_4 \right]$	2960, 2930, 2850 s	2275 Sch, 2250 sst	1750 sst-sst	1262 sst, 1239 Sch	315 s $\left[\nu(\text{Pt-Cl}) \right]$
(CIN) (AuCl) ₂	2970, 2935 s	2267 sst	1750 sst	1261, 1238 sst	345 s $\left[\nu(\text{Au-Cl}) \right]$
$(\text{CIN}) \text{Pd} \left(\begin{array}{c} \text{N-N} \\ \parallel \\ \text{N-N} \\ \\ \text{R} \end{array} \right)_2$	2990 Sch, 2960 m, 2910 s	2240 sst, 2150 m-sst	1750 sst	1259 sst, 1240 Sch	-
$\text{Ph}_4\text{As} \left[\text{Au} \left(\begin{array}{c} \text{N-N} \\ \parallel \\ \text{N-N} \\ \\ \text{R} \end{array} \right)_4 \right] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	3034 ss, 2941 s	2151 sst-m	1748 sst	1253 sst, b, 1236 Sch	$[\text{AsPh}_4]$ -Banden
CIN	2990 Sch, 2981 s	2150 sst	1752 sst	1290 sst, 1268 Sch, 1255, 1243 sst	-

^a in KBr

^b CIN = $\text{O}=\text{C} \begin{array}{c} \text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NC} \\ \text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NC} \end{array}$; Ph = C₆H₅; R = CH₂CH₂OC(O)CH₂CH₂NC

IV.1.1.3. Metallkomponente Gold

Versetzt man eine wässrige Kaliumtetrachloroaurat(III)-Lösung mit I in Äthanol, so fällt nach ca. 3 Minuten schlagartig ein gelber Niederschlag aus, der bei Zugabe von weiterem Isonitril wieder in Lösung geht. Aus dieser Lösung scheidet sich dann nach kurzer Zeit ein fast weißer Niederschlag ab, der im IR-Spektrum (vgl. Tab.1) eine Bande bei 2267cm^{-1} aufweist. Der Farbwechsel von gelb nach fast weiß und die Lage der Isonitrilbande deuten auf einen Gold(I)-Komplex von I hin. Nach der Analyse kommt dieser Verbindung die Zusammensetzung $\text{Cl-Au-CNCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)OCH}_2\text{CH}_2\text{NC-Au-Cl}$ zu.

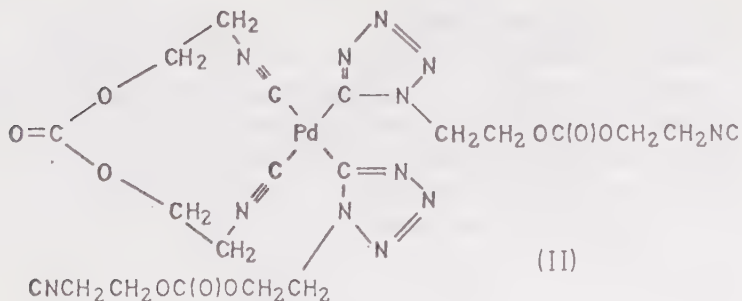
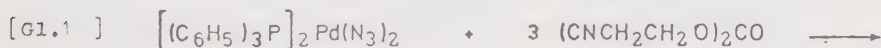
IV.1.1.4. Carbonylkomplexe

Bei der Umsetzung von $(\text{OC})_5\text{CrTfF}$ mit I entsteht ein nicht sublimierbares bräunliches Produkt der angenäherten Zusammensetzung $(\text{Cr}(\text{CO})_5)_2(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CO}$.

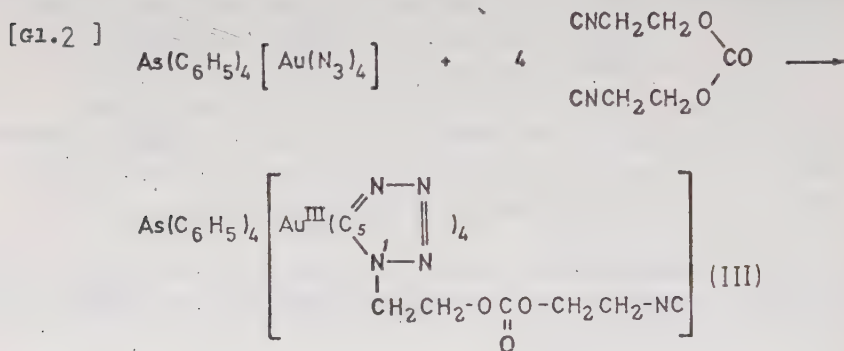
Athyldiamin(tetracarbonyl)molybdän(0) konnte unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht zur Reaktion gebracht werden.

IV. 1.2. Umsetzung von Azidkomplexen mit I

Die Reaktion von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ mit I im Molverhältnis 1:4 führt zu einem weißen Produkt, das nach den IR-Spektren kein Phosphin mehr enthält. Da zudem freie (2150cm^{-1}) neben koordinierten (2240cm^{-1}) Isocyanfunktionen vorliegen, formulieren wir im Einklang mit dem hohen Stickstoffgehalt der Verbindung einen C-koordinierten Bis(tetrazolato)diisonitrilkomplex (II) (Gl.1)

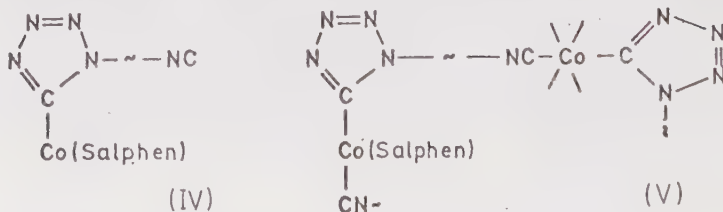


Eine analoge Reaktion tritt bei der Umsetzung von Tetraphenylarsonium-tetrazidoaurat(III) mit I ein. Hierbei entsteht (Gl.2) ein all-C-kordinierter Tetrakis(tetrazolato)-Komplex (III). Im IR-Spektrum sind nur



die Banden unkoordinierter Isonitrilgruppen bei 2151cm^{-1} neben unveränderten $\nu(\text{CO}_3)$ -Frequenzen bei 1748cm^{-1} zu sehen. C-koordinierte Tetrazolatokomplexe wurden von Beck und Fehlhammer^{30,86)} synthetisiert und röntgenographisch untersucht.

C-koordinierte Tetrazolatokomplexe mit freien bzw. koordinierten Isocyangruppen erhielt T.Kemmerich⁸⁷⁾ bei der Umsetzung von $\text{PPh}_3\text{Co}(\text{salphen})\text{N}_3$ mit diesem Isonitril (IV,V)



IV. 1.3. Hydrolyseversuche

Saure bzw. basische Hydrolyse des metallkoordinierten Kohlensäurediesters I sollte zu den entsprechenden Hydroxyisonitrilkomplexen führen, die (vgl.I.4) zu Carbenkomplexen cyclisieren können. Die polymeren Produkte würden auf diese Weise depolymerisiert. Unter den gewählten Versuchsbedingungen (vgl. exp. Teil) konnte die Esterhydrolyse bislang jedoch nicht erreicht werden.

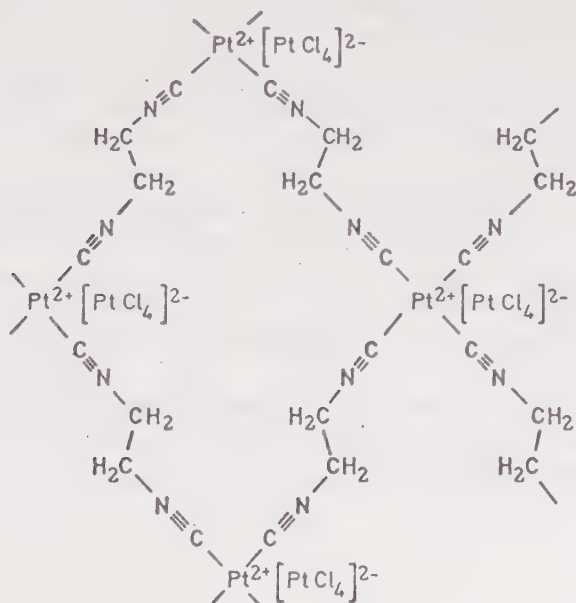
IV.2. 1.2-Diisocyanäthan als Komplexligand

1.2-Diisocyanäthan $\text{CN-CH}_2\text{CH}_2\text{-NC}$ (VI) ist von zu geringer Kettenlänge, als daß es Chelatkomplexe bilden könnte. Aus diesem Grunde sollten bevorzugt polymere Strukturen entstehen. Komplexe, in denen nur eine Isocyangruppe Metall-koordiniert, die zweite jedoch frei ist, können als neue funktionelle Isocyanide aufgefaßt werden. Über ihre Koordination an ein weiteres Metall sind dann Isonitril-verbrückte Komplexe mit zwei verschiedenen Zentralmetallen zugänglich.

IV.2.1. Platin(II)-Komplexe

Fügt man zu einer wäßrigen Kaliumtetrachloroplatinat(II)-Lösung VI im Molverhältnis 1:1 zu, so bildet sich augenblicklich ein feinpulvriger, in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslicher, purpurfarbener Niederschlag. Das Pulver zeigt im IR-Spektrum hochliegende $\text{N}\equiv\text{C}$ -Absorptionen bei 2280cm^{-1} und 2246cm^{-1} , die ausschließlich koordiniertes Isonitril anzeigen. Die analytische Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{CNR})_2$, $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}$, die völlige Unlöslichkeit der Verbindung deutet auf ihre polymere Struktur hin. Die tiefrote Farbe könnte von einer Kolumnarstruktur herrühren, in der vermutlich planare $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ -Einheiten über einer polymeren Schicht aus $[\text{Pt}(\text{CN}\sim\text{NC})_4]^{2+}$ -Bausteinen zu liegen kommen. Eine Struktur wie VII der polymeren Schicht würde allen experimentellen Daten gerecht.

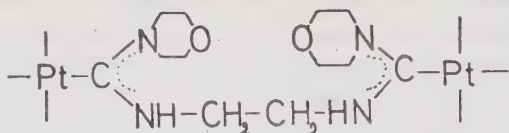
II)



Der planaren Kationenschicht $[\text{Pt}(\text{CN}\sim\text{NC})_2]_{\infty}^{2+}$ kommt nunmehr D_{2h} -Symmetrie zu, was auch das Auftreten von zwei νNC -Banden der Rassen B_{2u} und B_{3u} erklärt. Tatsächlich ist einer Debye-Scherrer-Aufnahme des violetten Pulvers zu entnehmen, daß eine Schichtstruktur mit einem Schichtabstand von $12.05 \text{ \AA}$ vorliegt.

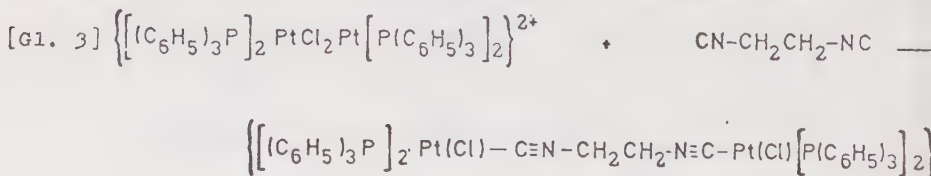
Kocht man die violette Verbindung VII in Chloroform, so erfolgt, wie erwartet, selbst nach zweitägiger Reaktionszeit keine Umlagerung zu $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{CNR})$, $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}$.

Läßt man dagegen VII mit Morpholin in der Wärme reagieren, so erhält man ein blaßgelbes, unlösliches Pulver, das im IR-Spektrum keine νNC -Banden mehr enthält. Neue Absorptionen bei 3250cm^{-1} (νNH), 1562cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{N}=\text{C}=\text{N}$) und 1108cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{N}=\text{C}=\text{N}$) deuten auf das Vorliegen einer polymeren vernetzten Koordinationsverbindung der Struktur VIII mit Biscarbenbrücken hin.



(VIII)

Ein molekularer Platin(II)-Komplex entsteht hingegen bei der stöchiometrischen Umsetzung von $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}]_2(\text{BF}_4)_2$ mit 1,2-Diisocyanäthan im Molverhältnis 1:1. Der lösliche Komplex IX (Gl.3) weist im IR-Spektrum eine Isonitrilabsorption bei 2234cm^{-1} auf, woraus geschlossen



(IX)

werden kann, daß ein Diisocyanäthanmolekül zwei Platinkomplexeinheiten verknüpft.

Führt man die gleiche Reaktion mit einem Überschuß an VI aus, entsteht erwartungsgemäß ein hochmolekularer Komplex der ungefähren Zusammensetzung $(\text{RNC})_2\text{PtCl}(\text{BF}_4)$.

Versetzt man eine Methylenchloridlösung von IX mit Isocyanoäthanol, so beobachtet man auch hier eine Verdrängung sämtlicher Liganden (vgl. I) unter Ausbildung eines Gemisches aus $[(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{HN}\ddot{\text{C}})_4\text{Pt}]\text{Cl}_2$ und $[\text{Pt}(\overline{\text{CNH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}})_4](\text{BF}_4)_2$ bzw. $[\text{Pt}(\overline{\text{CNH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}})_4](\text{Cl})\text{BF}_4$.

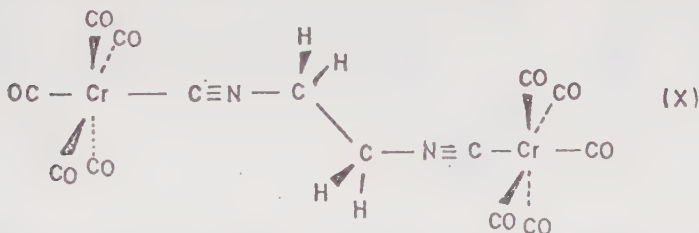
IV.2.2. Umsetzung von Nickel(II)-perchlorat $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Aus einer äthanolischen Nickelperchloratlösung wird mit VI ein braunes Pulver der ungefähren Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{NC})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ausgefällt, das in der Flamme verpufft. Die totale Unlöslichkeit der Verbindung deutet auf ihren polymeren Bau hin.

IV. 2.3. Carbonylkomplexe des Chrom(0), Molybdän(0)- und Wolfram(0) - fragmentes mit 1.2-Diisocyanäthan

IV.2.3.1. Metallkomponente Chrom

Versetzt man eine Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ in THF mit überschüssigem VI, so erhält man ein elfenbeinfarbenes Pulver (X).



Im IR-Lösungsspektrum (CHCl_3) findet man neben einer νNC -Absorption bei 2157cm^{-1} fünf νCO -Schwingungen bei 2068, 2060, 1999, 1961 und 1954cm^{-1} . Zu seiner Deutung muß die Gesamtsymmetrie des Moleküls berücksichtigt werden, die zu C_{2h} bestimmt wird. In der Tat werden für ein Molekül X in der Punktsymmetrie C_{2h} fünf IR-aktive CO-Valenzschwingungen ($1\text{A}_u + 4\text{B}_u$) sowie eine νNC -Schwingung erwartet. Die Aufspaltung der Isonitrilabsorption in KBr (2182 und 2164cm^{-1}) in zwei Banden ist auf weitere Symmetrierniedrigung im Kristall zurückzuführen. Auch die CH_2 -scissors- bzw. wagging-Schwingungen sind verdoppelt, was die starke Schwingungskopplung über die gesamte Isonitrilbrücke hinweg unterstreicht.

IV.2.3.2. Metallkomponente Molybdän

Die Umsetzung von Norbornadientetracarbonylmolybdän(0) bzw. Triacetonitril-molybdäntricarbonyl mit VI liefert höhermolekulare

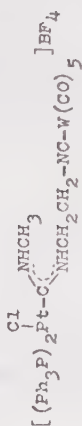
Tab.: 2 Charakteristische IR-Absorptionen [cm^{-1}] von 1,2-Diisocyanathan-komplexen

Verbindung ^a	V (CH)	V (NC)	sonstige Banden
$[(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{NC})_2\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$	2975, s 2930 s 2850 ss	2280 st, 2246 st-ss	-
$[(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{NC})_2\text{Pt}][\text{PtCl}_4] + \text{HN} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	2960, s 2920, s 2860 s	-	3250 st [V(NH)] 1562 st [V(N=C=N)] 1108 st [V _{as} (N=C=N)] [V _g (N=C=N)]
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{NC})\text{PtCl}(\text{Ph}_3\text{P})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	3080 Sch, 3055 s, 2920, s 2820 ss	2234 st	1060 sst, b [V(BF ₄)] 335 s [V(Pt-Cl)]
$\text{Ni}(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{NC})_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2980, s 2930 s	2236 m	3080 sst [V(OH)] 1638 st [δ(OH)] 1100 sst, b [V(ClO ₄)]
$(\text{OC})_5\text{CrCNCH}_2\text{CH}_2\text{NCr}(\text{CO})_5$	2960, s 2920, s 2850 ss	2182, s 2164 sst 2157 m b	2074 sst, 2063 Sch 1438, m [CH ₂ scf] c 1449 m [CH ₂ scf] c 1935 sst, b [V(CO)] 1350, m 1361 m [CH ₂ wag] c 2068, m 2060 m 1999 s, 1961 sst 1945 Sch [V(CO)] b
$(\text{OC})_5\text{W} - \text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{NC}$	2970, s 2950, s 2920, s 2850 ss	2195 Sch, 2175 st 2155 s	2072 st, 2065 Sch 1439 m [CH ₂ scf] c 1990 Sch, 1930 sst, b [V(CO)] c 1340 m [CH ₂ wag] c
$[(\text{OC})_5\text{W} - \text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{NC}]_2\text{PdJ}_2$	2980, s 2940 s	2222 m, 2173 m-st	2069 st, 1940 sst, b 1438, m [CH ₂ scf] c 1340 m [CH ₂ wag] c



3080 Sch,
3055 s
2960,
2920,
2820 s

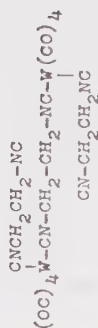
2238. st
2172 st-est
2067 sst,
1980 Sch
1955 sst,
b[V(CO)]
1055 st,
b[V(BF₄)]



3050,
2940 s

2175 m
3320 s,
b[V(NH)]
2069 st,
1991 m
1935 sst,
b[V(CO)]
1582 m-st
1060 st,
b[V(BF₄)]

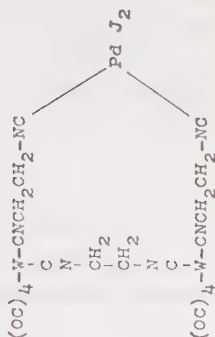
[V(N=C=N)]



2950 ss

2177,
2153 st
2133 Sch
2015 st-ssst
1950 Sch, sst, sb
1890 sst, sb
2015 st-ssst^b
1935 Sch
1923 sst^b

1452 Sch,
1438 m,
b[CH₂scf]^c
1346 m, b^c
[CH₂wag]^c



2941,
2857 s

2016 st,
1887 sst, b
[V(CO)]

1425 m,
[CH₂scf]^c
1335 m
[CH₂wag]^c

^a in KBr

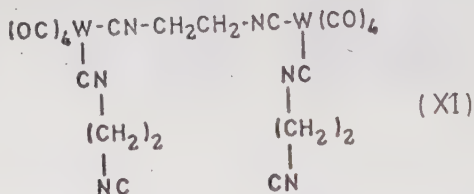
^b in CHCl₃

^c scf = scissors, wag = wagging

Produkte der ungefähren Zusammensetzung $(\text{RNC})\text{Mo}(\text{CO})_4$ bzw. $(\text{RNC})_3\text{Mo}_2(\text{CO})_6$
 $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}$.

IV.2.3.3. Metallkomponente Wolfram

- a) Fügt man zu einer THF-Lösung von $(\text{OC})_5\text{WTHF}$ einen Überschuß an VI, so läßt sich ein Produkt der analytischen Zusammensetzung $(\text{OC})_5\text{W}_2(\text{CNR})_3$ (XI) $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC}$ isolieren. Im IR-Spektrum finden sich die Banden von koordiniertem und freiem Isonitril; sein CO-Bereich zeigt die für eine Tetracarbonylgruppierung typische Struktur. Wir schlagen deshalb für XI die folgende Struktur vor, die mit den analytischen Daten im Einklang steht.



Eine weitere Stütze für das Vorliegen dieser Verbindung erwächst aus ihrer Umsetzung mit Palladiumjodid. Die anfallende orangefarbene, gut lösliche Verbindung zeigt im IR-Spektrum Banden für $\text{W}(\text{CO})_4$ -koordiniertes (2174 und 2128cm^{-1}) und Palladium-koordiniertes (2227cm^{-1}) Isonitril.

- b) Ein gänzlich anderes Reaktionsprodukt entsteht, wenn man - in Umkehrung von 2.3.3a - langsam eine THF-Lösung von $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ zu überschüssigem VI tropft. Das ätherlösliche Produkt (XII) der analytischen Zusammensetzung $(\text{OC})_5\text{WCNCH}_2\text{CH}_2\text{NC}$ zeigt im IR-Spektrum neben den $\text{W}(\text{CO})_5$ -Absorptionen eine für Metall(0)-koordiniertes Isonitril typische Bande (2175cm^{-1}) sowie eine Absorption bei 2155cm^{-1} , die einer freien Isocyangruppe (2155cm^{-1}) zugeordnet werden muß. Daraus ergibt sich für XII folgende Struktur mit einer koordinierten und einer freien Isonitrilfunktion

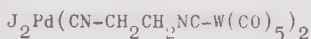


IV.2.3.4. Umsetzung von XII mit verschiedenen Komplexen

Umsetzungen von XII mit Metallverbindungen sollten einerseits einen weiteren Strukturbeweis für das Vorliegen einer freien Isonitrilgruppe erbringen, andererseits eröffnen sie auch einen Weg zur

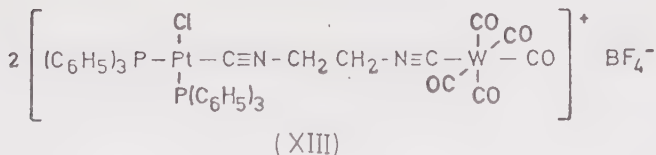
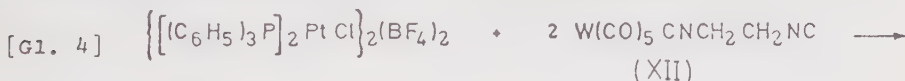
gezielten Verknüpfung von verschiedenen Metallzentren über eine Isonitrilbrücke. Auf diese Weise ist z.B. ein direkter Reaktivitätsvergleich von verschiedenartig koordinierten Isocyangruppen möglich. (vgl. XIV).

Setzt man XII mit einer Suspension von PdJ_2 in Methylenchlorid um, so entsteht eine gelbe Lösung, aus der langsam ein gelber, mikrokristalliner Niederschlag ausfällt. Im IR-Spektrum ist die Absorption der freien Isocyangruppe bei 2155cm^{-1} verschwunden, die Absorption der wolframkoordinierten Isonitrilgruppe bei 2173cm^{-1} blieb erhalten. Eine neue Absorption bei 2222cm^{-1} ist auf das Vorhandensein einer palladiumkoordinierten Isocyangruppe zurückzuführen. Die Pentacarbonylschwingungen sind praktisch unverändert, so daß wir die Verbindung wie folgt formulieren:



Umsetzung von $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}]_2(\text{BF}_4)_2$ mit XII

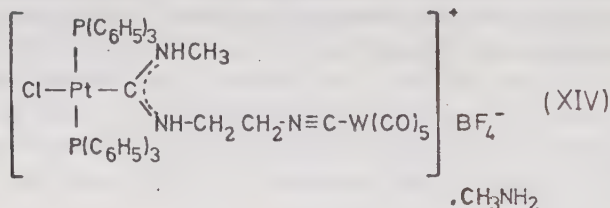
Der kationische chlorverbrückte Platinkomplex $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}]_2(\text{BF}_4)_2$ reagiert glatt mit XII unter Ausbildung eines zweikernigen gemischten Platin-Wolfram-Komplexes, der, wie erwartet, zwei NC -Banden im IR-Spektrum (2172cm^{-1} , W-CN ; 2238cm^{-1} , Pt-CN) hat. Da auch $\text{M}(\text{CO})_5$ -Banden anwesend sind, kommt dem blaßgelben, sehr gut in CH_2Cl_2 löslichen Komplex somit die Struktur XIII zu. (Gl.4)



IV.2.3.5. "Einseitige" Carbenkomplexbildung

Aufgrund der $\Delta\nu_{\text{KC}}$ -Werte in XII: (83cm^{-1} bzw. 17cm^{-1}) läßt sich vorhersagen, daß nur die am Platin koordinierte Isocyangruppe genügend aktiviert ist, um mit Aminen zu Carbenkomplexen abzureagieren. Die am Wolframpentacarbonylrest koordinierte Isocyanfunktion sollte dagegen unverändert bleiben. In der Tat bestätigt sich diese Voraus-

sage, wenn man gasförmiges Methylamin durch eine Methylenchloridlösung von XIII leitet. Die Bande bei 2238cm^{-1} ist im IR-Spektrum des Produktes verschwunden, die Schwingung bei 2175cm^{-1} (W-CN) dagegen nahezu lagekonstant geblieben. Neue Banden bei 3320cm^{-1} und 1582cm^{-1} ordnen wir der NH-Valenzschwingung bzw. der $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ - "Carben"-Bande zu. Mit den Daten der Analyse ist dieser Verbindung demnach die Struktur XIV zuzuschreiben.

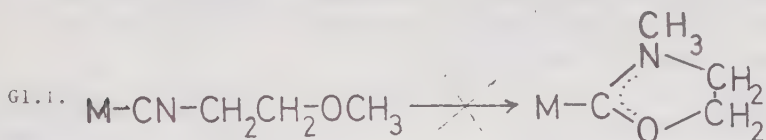


An diesem Beispiel läßt sich also demonstrieren, daß zwei völlig gleichwertige Isocyangruppen durch ihre Koordination an verschiedene Metalle sehr unterschiedlich aktiviert werden.

V. DIE FUNKTIONELLEN ISOCYANIDE 2-METHOXYÄTHYLISOCYANID, VINYL-ISOCYANID UND 2-ISOCYANÄTHYLTOSYLAT

V.1. 2-Methoxyäthylisocyanid $\text{CN-CH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_3$ (I)

Bei der Umsetzung von MX_2 ($\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit I werden Komplexe des Typs $\text{X}_2\text{M}(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$ erhalten. Im IR-Spektrum ($\nu_{\text{NC}} \approx +100\text{cm}^{-1}$) ist, wie erwartet, Koordination über die Isocyangruppe angezeigt. Eine starke Bande bei 1130cm^{-1} ist der $\nu(\text{COC})$ -Valenzschwingung zuzuordnen. Eine intramolekulare Carbenaddition im Sinne von Gl.1 ließ sich auch



durch längeres Rückflußkochen der Palladium(II)-und Platin(II)-methoxyäthylisocyanidverbindungen nicht erzielen. Die Isomerisierung von 2- und 3-Hydroxyisocyaniden wird gerade durch diese Metalle besonders wirksam katalysiert. (vgl. I.2.)

2-Isocyanäthylmethyläther verhält sich demnach wie ein "nichtfunktionelles" Alkylisocyanid.

V.2. Vinylisonitril CN-CH=CH_2 (II)

Durch Addition von Verbindungen des Typs HB ($\text{B}=\text{NR}_2, \text{OH}, \text{OR}, \text{SH}, \text{SR}$ usw.) an die CC -Doppelbindung eines koordinierten Vinylisocyanids sollte sich eine Vielzahl neuer funktioneller Isocyanide am Komplex synthetisieren lassen.

Die acidifizierende Wirkung der Isocyangruppe auf die benachbarte Methylengruppe im Isocyanessigester ist geringer als die der Cyangruppe im Cyanessigester.⁴¹⁾ So dürfte auch im Falle des Vinylisocyanids die Doppelbindung durch die α -ständige Isocyanfunktion weniger aktiviert sein als im isomeren Acrylnitril. Die Reaktivität der Doppelbindung in II ist vermutlich am ehesten der in α - β -ungesättigten Carbonsäureestern vergleichbar.

V.2.1. Synthese von Komplexverbindungen des Vinylisocyanids

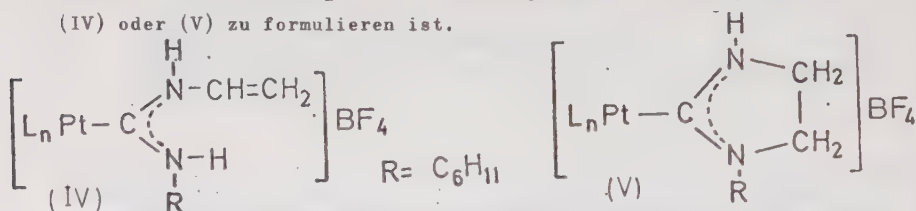
Die Komplexe $\text{J}_2\text{Pd}(\text{CNCH=CH}_2)_2$ bzw. $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}(\text{CNCH=CH}_2)]\text{BF}_4$ (III) wurden auf üblichem Weg dargestellt. (vgl. I, II, exp. Teil)

Eine Verschiebung der ν_{NC} -Valenzschwingung nach höheren Frequenzen

(vgl. Tab. 2) zeigt Koordination von II über die Isocyangruppe an. Da zudem die Lage der $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Absorption bei 1608cm^{-1} unverändert bleibt, kann π -Bindung des Liganden (edge-on) an Metall ausgeschlossen werden.

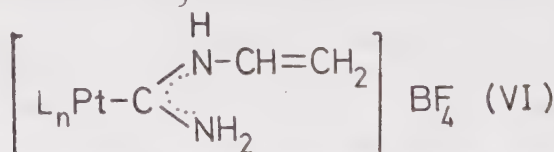
V.2.2. Umsetzung von III mit Aminen

Setzt man III mit Cyclohexylamin um, so ist aus dem Verschwinden der ν_{NC} -Absorption im IR-Spektrum der neuen Verbindung, sowie aus dem Auftreten einer ν_{NH} -(3340cm^{-1}) und einer $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Bande (1547cm^{-1}) unschwer die Entstehung eines Carbenkomplexes zu ersehen, der als (IV) oder (V) zu formulieren ist.



Das Auftreten eines Carbenkomplexes anstelle eines β -Amino-Isonitrilkomplexes $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}(\text{CN}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHC}_6\text{H}_{11})]\text{BF}_4$ weist einmal mehr auf die außerordentliche Aktivierung hin, die eine Isocyangruppe am höherwertigen Metall erfährt. Da in einem solchen Carbenkomplex die CC-Doppelbindung nunmehr desaktiviert ist, muß dem Strukturvorschlag IV der Vorzug gegeben werden. Hierfür spricht auch das Auftreten einer Bande mittlerer Intensität bei 1630cm^{-1} , die wir einer $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Absorption zuordnen.

Analog bevorzugen wir die offenkettige Struktur (VI) für das Reaktionsprodukt von III mit NH_3 , was durch das Auftreten einer starken

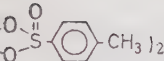


Absorption bei 1647cm^{-1} , die wir einer δ_{NH_2} -Schwingung zuordnen, gestützt wird.

V.2.3. Carbonylkomplexe

Aus $\text{W}(\text{CO})_6$ ist (durch Bestrahlen in THF über die Zwischenstufe $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$) mit Vinylisocyanid der Komplex $\text{W}(\text{CO})_5\text{CN}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (VII) zugänglich. Seine Charakterisierung erfolgt durch Elementaranalyse und IR-Spektrum. Die Lage der ν_{NC} -Absorption im IR-Spektrum liegt

Tab. 1 Charakteristische IR-Absorptionen [cm^{-1}] von Metallverbindungen des 2-Isocyanäthyl-p-toluolsulfonats (in KBr)

Bindung ^a	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(-\text{OSO}_2)$	Sonstige Banden
dL_2	3030ss, 2995s 2955m, 2920s	2242sst	1356, 1174sst	
dL	3070, 3050 2970, 2940ss	2266sst	1358sst, 1345Sch 1190sst, 1178Sch	325s [$\nu(\text{AuCl})$]
$(\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{L}[\text{BF}_4]$	3070, 3055m-s	2253Sch 2247st	1363Sch, 1355m 1190Sch, 1176st	1055sst, b [$\nu(\text{BF}_4)$]
$(\text{O})_2\text{L}$	3060, 3005, 2960, 2925ss	2207Sch, 2188st 2171m ^b	1362Sch, 1350st 1190Sch, 1178st	2068st, 1940sst, b [$\nu(\text{CO})$] 2066m-st, 1961, 1954sst [$\nu(\text{CC})$] ⁻⁵
	3070, 3010 2960, 2920ss	2155st	1355st-sst 1195st-sst, 1183, 1170Sch	
	3080, 3040, 2980, 2920s			3430m [$\nu(\text{OH})$] (?) 1205Sch, 1189sst [$\nu(\text{SO}_2)$]

^a $\text{CN-CH}_2\text{CH}_2\text{O}_3\text{SCH}_2\text{-p-CH}_3$ ^b in CH_2Cl_2

Tab. 2 Charakteristische IR-Absorptionen [cm^{-1}] von Vinylisonitrilkomplexen und Reaktionsprodukten (in KBr)

Bindung ^a	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Sonstige Banden
$\text{d}(\text{CHCH}=\text{CH}_2)_2$	3110, 3062 3020, 2970ss	2206Sch 2195sst	1608m	
$(\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})[\text{CNCH}=\text{CH}_2]$ BF_4	3070, 3060Sch 3050s	2225Sch 2208sst	1609m	1045sst, b [$\nu(\text{BF}_4)$] 318s [$\nu(\text{PtCl})$]
$\text{d}(\text{CNCH}=\text{CH}_2)$	3080ss	2145sst 2135m ^b	1605 1618 m	2054m-st 1980ss, 1958sst, 1927ss [$\nu(\text{CC})$] ^b
$(\text{P})_2\text{PtCl}\{\text{C}(\text{NCH}=\text{CH}_2)(\text{NKC}_6\text{H}_{11})\}[\text{BF}_4]$	3075Sch, 3055, 2932, 2058s-m	-	1650Sch (?) 1630m	3340m, 3230Sch [$\nu(\text{NH})$] 1570Sch, 1547m-st [$\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{C}=\text{N})$] 1060sst, b [$\nu(\text{BF}_4)$] 305s [$\nu(\text{PtCl})$]
$(\text{P})_2\text{PtCl}\{\text{C}(\text{NCH}=\text{CH}_2)(\text{NH}_2)\}[\text{BF}_4]$	3070Sch, 3050s-m	-	1647st 1616Sch (?) ^c	3410, 3338, 3238s [$\nu(\text{NH})$] 1562m [$\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{C}=\text{N})$] 1070sst, ^{cs} b [$\nu(\text{BF}_4)$] 307s [$\nu(\text{PtCl})$]
$(\text{O})_2\text{W}\{\text{C}(\text{NCH}=\text{CH}_2)_2(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\}$	2959, 2930, 2957s	-		3289m-st [$\nu(\text{NH})$] 1527m-st [$\nu_{\text{os}}(\text{N}=\text{C}=\text{N})$] 2062m, 1876sst, b [$\nu(\text{CO})$]

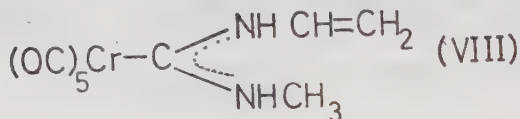
^a C_6H_5 ^b in Cyclohexan ^c + (NH_2) (?)

Tab. 3 Charakteristische IR-Absorptionen [cm^{-1}] von 2-Methoxyäthylisocyanidkomplexen (in KBr)

Bindung	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{COC})$	sonstige Banden
$\text{d}(\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$	2965, 2920, 2885, 2830, 2810m	2270Sch 2245sst	1130sst	326s [$\nu(\text{PtCl})$]
$\text{d}(\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$	3000, 2975, 2935, 2830m	2272 2260 sst	1150 1130 sst	313s [$\nu(\text{PdCl})$]
$\text{d}(\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$	2965, 2965, 2930, 2900, 2835, 2830, 2810m	2240sst	1125sst	
$\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$	2990, 2970 2930, 2820m	2270 2243 sst	1150 1130 sst	340, 318s [$\nu(\text{PtCl})$]

wie bei anderen Pentacarbonyl(isocyanid)-metall-VIb-Komplexen um ca. 20cm^{-1} höher als die des freien Isonitrils.

Durch Aufkondensieren von Methylamin auf eine Lösung von VII in Methylenchlorid wird eine gelbe, kristalline Verbindung erhalten, in deren IR-Spektrum die Isonitrilabsorption nicht mehr vorhanden ist. Zwei neue Banden bei 3289cm^{-1} und 1527cm^{-1} lassen auf das Vorliegen eines Carbenkomplexes VIII schließen. Alkylisonitrilderivate



der Metallhexacarbonyle geben diese Reaktion nicht.⁸⁸⁾ Das beweist, daß die Isocyanogruppe nucleophile Angriff gegenüber nicht nur durch ein höherwertiges Metall (Pt(II), Pd(II)) sondern auch durch elektronenanziehende Gruppen in der Seitenkette aktiviert wird. Eine auffallend hohe Reaktivität gegenüber primären und sekundären Aminen wurde an analogen Isocyanaminmetall(0)-verbindungen festgestellt.⁸⁹⁾

V.3. 2-Isocyanäthyltosylat $\text{CN}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ (4) (IX)

Dieses funktionelle Isocyanid IX ist Vorstufe des Vinylisonitrils und läßt sich zugleich als O-geschütztes β -Hydroxyisocyanid auffassen. Dementsprechend sollte bei seiner Hydrolyse am Komplex β -Isocyanöthanol freigesetzt werden und damit eine Bildung von Mono- und Di-Oxazolidin-2-yliden-komplexen möglich sein, was mit freiem β -Isocyanöthanol nicht gelingt. (vgl. I.4.) Durch Herausspaltung von Toluolsulfonsäure sollte des weiteren auch Vinylisonitril - schonend und geschützt - am Komplex synthetisiert werden können.

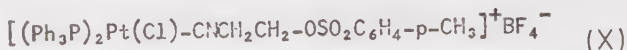
V.3.1. Synthese von Komplexen

V.3.1.1. Palladium- und Platin-Verbindungen

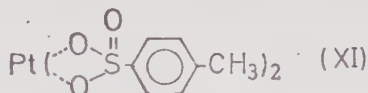
Bei der Umsetzung von suspendiertem Palladiumjodid mit IX erhält man orangegelbe Kriställchen der analytischen Zusammensetzung

$\text{J}_2\text{Pd}(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$. Koordination ans Metall wird durch die um $\Delta\nu = 87\text{cm}^{-1}$ nach höheren Wellenzahlen verschobene Isonitrilabsorption angezeigt. Die Lage der SO_2 -Absorptionen bei 1356cm^{-1} bzw. 1174cm^{-1} ist unverändert geblieben.

Ebenso eindeutig verläuft die Spaltung der Chlorobrücken in $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}]_2(\text{BF}_4)_2$ (zu X) mit IX.



Anders und unerwartet verläuft dagegen die Umsetzung von suspendiertem Platinchlorid mit IX. Nach Behandeln des anfallenden Rohproduktes (vgl. exp. Teil) mit alkoholischer Kalilauge erhält man perlmuttartige Schuppen, die im IR-Spektrum weder eine Isonitrilabsorption noch die typischen Carboxamidbanden zeigen. Die sehr starke Bande bei 1189cm^{-1} (vgl. Tab.1) ordnen wir versuchsweise der νSO_3 -Schwingung eines Tosylatliganden zu, und formulieren in Übereinstimmung mit der Analyse die erhaltene Verbindung als Platin(II)-ditosylat (XI)



V.3.1.2. Umsetzung von Tetrachloroaurat(III) mit IX

Die Umsetzung einer wässrigen Tetrachloroaurat(III)-Lösung mit einer alkoholischen Lösung von IX führt unter Reduktion von Gold(III) zur Bildung von weißem $\text{Cl-Au-CNCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ (4) (vgl. Tab.1,4).

V.3.1.3. Pentacarbonyl(2-Isocyanäthyl-p-tosylat)-chrom(0) (XI)

Die Reaktion von $(\text{OC})_5\text{CrTHF}$ mit IX führt zum erwarteten monosubstituierten Isonitrilkomplex XII mit typischem IR-Spektrum (vgl. Tab. 1)



PRÄPARATIVER TEIL *

1. Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Bei allen Reaktionen - mit Ausnahme der Carbonylkomplexe - ist ein Arbeiten unter Stickstoff nicht erforderlich und hat keinen Einfluß auf die Reinheit der Reaktionsprodukte oder die Ausbeuten. Andernfalls findet sich bei der jeweiligen Arbeitsvorschrift ein Hinweis, daß auf Luftausschluß zu achten ist. Bei photochemischen Reaktionen wurde ein Quecksilber-Hochdruckbrenner, Typ TQ 150 (Fa. Original Hanau) verwendet.

1.2. Physikalische Messungen

Infrarotspektren wurden mit einem Perkin Elmer Infracord Modell 157 ausgeführt; genauere Messungen erfolgten an einem Perkin Elmer Doppelstrahlphotometer Modell 325

¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Gerät der Fa. Perkin Elmer, Modell EM 360 aufgenommen.

Molekulargewichte wurden mit einem Mechrolab Dampfdruck Osmometer bestimmt.

Die molaren Leitfähigkeiten wurden mit dem Gerät LBR der Fa. WTW Weilheim ermittelt. Die Werte sind nicht auf unendliche Verdünnung extrapoliert.

Die angegebenen Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in einem Bestimmungsgerät nach Dr. Tottoli erhalten und sind nicht korrigiert. Die Durchführung der C,H,N-Elementaranalysen erfolgte im Institut für Anorganische Chemie der Universität München; Metall- und sonstige Analysen im Labor von Dr.E.Pascher, Bonn.

1.3. Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Chemikalien sind im Handel erhältlich; nicht käufliche sind nach Literaturmethoden synthetisiert worden. Sie wurden ohne besondere Reinigung verwendet. Es kamen folgende Isonitrile zur Anwendung: (U = Ugimethode; E = eigene Methode; S = sonstige Methode; K = käuflich zu erwerben).

* Herrn cand. rer. nat. Dr. H. Schmidt sowie Herrn V.Sciuto danke ich für die einsatzfreudige präparative Mitarbeit.

B-Isocyanoäthanol	E
γ-Isocyanopropanol	E
1-Isocyano-3-hydroxypropanol	E
2-Isocyano-4-hydroxybutanol	E
ε-Isocyanopentanol	E
2-Methoxyäthylisocyanid	E
Methylisonitril	S (95)
Vinylisonitril	S (91)
Isocyanäthyl-p-toluolsulfonat	S (91)
Isocyanessigsäureäthylester	U,K
Cyclohexylisonitril	K
p-Toluolsulfonylmethylisonitril	K
Benzylisonitril	U
Benzhydrylisonitril	U
1.2-Diisocyanäthan	U
Di(2-isocyanäthyl)-carbonat	U

Die Vorstufen der Isonitrile, nämlich die Formamide, sind nach Literaturmethoden dargestellt worden. Dabei fanden die Synthese aus Aminen und Ameisensäuremethylester ⁹¹⁾ sowie aus Aminhydrochloriden und Natriumformiat/Ameisensäure/Eisessig ⁹⁰⁾ Anwendung.

1.4. Toxizität

Isonitrile (die sich i.a. schon in Spuren durch ihren Geruch wahrnehmen lassen) weisen, von wenigen Ausnahmen (CH_3NC , 1.4-Diisocyanbutan) abgesehen, keine nennenswerte Toxizität für Säugetiere auf, wie in den toxikologischen Laboratorien der Fa. Bayer AG, Elberfeld, festgestellt wurde. (Maus, oral und subcutan 500 bis 5000mg/kg) ⁹⁴⁾ Trotzdem hüte man sich vor dem Einatmen der Dämpfe von besonders leichtflüchtigen Isonitrilen.

2. Darstellung der Verbindungen

(vgl. nächste Seite, ff.)

I. Hydroxyisocyanide $\text{CN}-(\text{CHR})_n-\text{OH}$

I.1. Formamide

Die Vorstufen der Hydroxyisocyanide, die Formylaminoalkohole der allgemeinen Form OHC-NH-R-OH , mit $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ und $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-$ sind aus den entsprechenden Aminen und Ameisensäuremethylester (1:1.2) nach Literaturvorschriften ^{90,91} zugänglich.

I.2. Isonitrile

Man leitet in eine siedende Lösung von 1 Mol des entsprechenden Formamids in 500ml Methylenchlorid und 500ml Triäthylamin im Verlauf einer Stunde 100g (1.01 Mol) Phosgen in raschem Strom ein. Man läßt die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen und leitet 55g Ammoniak ein. Die entstandenen Ammoniumsalze werden abgenutscht, die Lösungsmittel am Wasserstrahlvakuum abdestilliert (sie können bei einer erneuten Synthese wiederverwendet werden) und das nun zurückbleibende braune Öl wird im Hochvak. fraktioniert destilliert. Über Ausbeuten und Kochpunkte informiert Tab. 1.

Analysen der Hydroxyisonitrile: Tab. 15

	C ber/gef	H ber/gef	N ber/gef
$\text{CN-CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	50.69	7.09	19.71
	51.29	7.29	19.77
$\text{CN-(CH}_2)_3-\text{OH}$	56.45	8.29	16.46
	56.31	8.50	16.64
$\text{CN-CH(C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-\text{OH}$	60.58	9.15	14.13
	60.63	7.65	13.60
$\text{CN-CH}_2\text{CH(CH}_3)-\text{OH}$	56.45	8.29	16.46
	55.21	8.30	16.53
$\text{CN-(CH}_2)_5-\text{OH}$	63.69	9.80	12.38
	63.26	10.07	12.19

I.3. Zur katalytischen Isomerisierung von Hydroxyisocyaniden

I.3.1. Δ^2 -Oxazoline

Man fügt eine katalytische Menge PdCl_2 oder ZnCl_2 in 5ml reines β -Hydroxyisonitril und läßt stehen. Nach kurzer Zeit beginnt die Flüssigkeit zu siedern, wohl infolge einer stark exothermen Reaktion. Nachdem das Sieden abgeklungen ist, destilliert man bei Normaldruck und erhält so die farblosen, leichtbeweglichen, wasserklaren Δ^2 -Oxazoline in quantitativer Ausbeute. (Sdp. vgl. Tab.3)

Analysenwerte von 2-Oxazolinen: lab.10

	C ber/gef	H ber/gef	N ber/gef
$\begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \\ \text{H}-\text{C} \quad \text{O}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	50.69 50.57	7.09 7.10	19.71 19.39
$\begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \\ \text{H}-\text{C} \quad \text{O}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$	60.58 60.60	9.15 9.51	14.13 15.15
$\begin{array}{c} \text{N}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \\ \text{H}-\text{C} \quad \text{O}-\text{CHCH}_3 \\ \diagdown \end{array}$	56.45 56.64	8.29 8.96	16.46 16.50

1.3.2. 5,5-Dihydro-4H-oxazin-2

eine katalytische Menge ZnCl_2 wird zusammen mit 5ml 3-Isocyanopropanol solange während drei Tagen im Ölbad auf 60°C gehalten. Man destilliert unter Normaldruck das farblose, wasserklare Oxazin ab. Ausbeute ca.90%, Sdp. $108.5 - 111.5^\circ\text{C}$.

Analyse:	C ber/gef.	H ber/gef.	N ber/gef.
	56.45	8.29	16.46
	56.12	8.22	16.88

I.4. Metallokomplexe mit "offenkettigen" Hydroxyisocyanidliganden Dijodobis(3-hydroxypropylisocyanid)-palladium(II):

Zu einer Suspension von PdJ_2 in Aceton tropft man unter Rühren solange 3-Isocyanopropanol zu, bis nur noch ein kleiner Teil des Metallhalogenids unumgesetzt zurückbleibt. Man filtriert nun in eine möglichst weite Petrischale und läßt eindunsten. Die alsbald entstehenden ziegelroten Kriställchen werden abgefrittet, mit Petroläther gewaschen und getrocknet. Sie sind in CH_2Cl_2 und Aceton löslich, in Äther und Petroläther unlöslich. Ausbeute ca.85%, Smp. 105°C .

Bis(triphenylphosphin)tris(β-isocyanoäthanol)-rhodium(I)-chlorid (I):

0.92g(1mmol) Chlorotris(triphenylphosphin)-rhodium(I) werden in 5ml CH_2Cl_2 suspendiert und unter Stickstoff mit 0.30g(4.2mmol) β-Isocyanoäthanol unter Rühren tropfenweise versetzt. Die Lösung durchläuft mehrere verschieden gefärbte Stufen (grün, braun, gelb) und wird schließlich rotgelb. Man frittet einen - in geringer Menge

ebenfalls gebildeten - Feststoff ab und versetzt die nun klare Lösung vorsichtig mit Äther. Die entstandenen gelben Kristallblättchen werden abgefrittet, mit Aceton und Äther gewaschen und getrocknet. Sie sind in Wasser, Aceton, THF und Äther unlöslich, in CHCl_3 und Methylenchlorid etwas löslich, in Nitromethan und Äthanol löslich. Ausbeute ca. 60%; Smp. 173 - 175°C.

Bis(triphenylphosphin)tris(β -isocyanoäthanol)-rhodium(III)-chlorid bis(trijodid):

Man löst etwas I (vgl. oben) in wenig Äthanol und tropft eine Lösung von Jod in Methylenchlorid zu. Durch Versetzen mit Äther werden aus der tiefbraunen Lösung bräunliche Kriställchen isoliert, die aus CH_2Cl_2 /Äther umkristallisiert werden. Ausbeute ca. 60%; Smp. 150 - 152°C.

Pentacarbonyl(hydroxyisocyanid)-chrom(0) und -wolfram(0):

Man bestrahlt 10mmol des entsprechenden Hexacarbonyls, welches in ca 100-200ml THF gelöst wurde, solange, bis 220ml CO entwickelt worden sind (ca. 4Std. Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Fa. Heraeus Hanau). Anschließend gibt man die berechnete Menge Hydroxyisocyanid zu, rührt noch eine Std, zieht alle flüchtigen Bestandteile zur Trockene ab und sublimiert im Hochvak. bei Raumtemperatur überschüssiges Hexacarbonyl ab. Nun sublimiert man bei 40-65°C im Hochvak. die analysenreinen Pentacarbonylisocyanidkomplexe.

Schmelzpunkte:

$(\text{OC})_5\text{CrCNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 54.5°C; $(\text{OC})_5\text{WCrCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 75°C; $(\text{OC})_5\text{CrCN}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 48.5°C; $(\text{OC})_5\text{WCrCN}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ 51°C; $(\text{OC})_5\text{WCrCN}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$ 67°C.

Tricarbonyltris(β -isocyanoäthanol)-molybdän(0):

Zu einer benzolischen Lösung von 0.54g(2mmol) $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ werden 0.43g(6mmol) β -Isocyanoäthanol langsam unter Rühren getropft. Man zieht die nunmehr hellbraune Lösung im Vakuum zur Trockene ab und digeriert den braunen Rückstand mit CHCl_3 . Ausbeute an beigefarbenem Produkt ca. 80%; Smp 140°C (Zers.).

$(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{CN}(\text{CH}_2)_5-\text{O}-\text{CO}-\text{NHC}_6\text{H}_5$:

Man versetzt eine Lösung von 0.28g(1mmol) $(\text{OC})_5\text{CrCN}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$ in abs. CH_2Cl_2 mit 0.45g(3.36mmol) Phenylisocyanat und läßt eine Woche gut verschlossen stehen. Die gebildeten farblosen Kristalle werden abgesaugt und mit abs. Petroläther gewaschen. Ausbeute ca. 90%; Smp. 94-95°C.

Tab. 17 Analysenwerte von Metallkomplexen mit 'offenkettigen' Hydroxy-
isocyanidliganden

	C ber/gef	H ber/gef	N ber/gef	MG
$\text{J}_2\text{Pd}(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	18.12 18.90	2.66 2.66	5.28 5.42	445.38
$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]\text{Cl}$	61.69 59.43	5.18 5.49	4.80 4.26	876.18 a, b
$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{Cl}](\text{J}_3)_2$	33.01 33.15	2.77 2.93	2.57 2.26	1637.61
$[\text{Rh}(\overline{\text{CNH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}})_4]\text{Cl}^c$	34.10 33.59	4.77 5.35	13.26 12.56	422.68
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	36.52 36.74	1.92 1.99	5.32 5.39	263.13 d
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	24.33 25.38	1.28 1.72	3.55 3.46	394.98
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	39.00 39.48	2.55 2.83	5.05 5.42	277.16 d
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	26.43 26.12	1.73 1.74	3.42 3.50	409.01
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCH}-\text{CH}_2\text{OH}$ C_2H_5	28.39 28.61	2.14 2.10	3.31 3.53	423.04
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	36.66 36.50	3.85 4.61	10.69 10.62	393.21
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $\text{OC}(\text{O})-\text{NH}\text{C}_6\text{H}_5$	48.50 48.80	3.05 3.01	7.07 7.24	396.28
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	36.57 36.53	2.05 2.21	4.74 4.60	295.60

a) Pd ber/gef: 11.74/11.65

b) Leitfähigkeit in Nitromethan: $30.0 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{+2}$

c) Carbenkomplex !

d) Molekülpeak erscheint im Massenspektrum

Pentacarbonyl(3-chloropropylisocyanid)-chrom(0):

In eine siedende Lösung von 0.28g(1mMol) Pentacarbonyl(3-isocyanopropanol)-chrom in 5ml CH_2Cl_2 und 10mMol NEt_3 wird unter Rückfluß-kochen ein langsamer Phosgenstrom 5min. lang eingeleitet. Nach Abkühlen der Lösung filtriert man vom gebildeten Ammoniumsalz ab, engt das Filtrat zur Trockene ein, nimmt in THF auf und befreit erneut vom noch vorhandenen Ammoniumsalz. Man zieht zur Trockene ab und sublimiert das Rohprodukt im Hochvak. bei 40°C . Die Ausbeute an weißen Kristallen beträgt 30%.

I.5. Metallkomplexe mit Oxazolidin-yliden- und Dihydrooxazin-yliden-liganden

I.5.1 Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)-palladium(II)-dihalogenid:
ausgehend vom Palladiumdihalogenid:

Man suspendiert PdX_2 in Methylenchlorid, Aceton oder THF und tropft unter Rühren das entsprechende 2-Hydroxyisocyanid im Verhältnis 1:4.2 zu. Aus der kurzzeitig gelben Lösungsmittelpphase scheidet sich rasch ein weißer, mikrokristalliner Niederschlag aus, der abgefrittet, mit Aceton und Äther gewaschen und getrocknet wird.

aus $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ bzw. $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$:

Zu der Lösung dieser Komplexe in Methylenchlorid oder Aceton tropft man unter Rühren pures 2-Hydroxyisonitril im Verhältnis 1:4.5. Auch hier scheidet sich sofort ein weißer Niederschlag aus, mit dem wie oben verfahren wird.

I.5.2. Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)-palladium(II)-tetraiodo-palladat(II):

0.16g(0.25mMol) $[\text{Pd}(\text{---}\text{CNH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_4]_2\text{J}_2$ und 0.69g(0.25mMol) PdJ_2 werden in Aceton/Wasser gerührt, wobei sehr rasch eine tiefrote Lösung entsteht, aus der alsbald dunkelrote Kristalle ausfallen. Smp. der in allen Medien schwerlöslichen Verbindung $181-183^\circ\text{C}$ (Zers.).

I.5.3. Tetrakis(5,6-dihydro-4H-oxazinylliden)-palladium(II)-dihalogenid:

ausgehend von PdX_2 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$:

Man suspendiert PdX_2 in Aceton und versetzt tropfenweise mit 3-Iso-cyanopropanol im Verhältnis 1:5, rührt noch 12 Std. und frittet dann

den weißen, mikrokristallinen Niederschlag ab und trocknet. Ausbeute praktisch quantitativ.

aus $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$ oder $(CH_3CN)_2PdCl_2$:

Man löst den Ausgangskomplex in Methylenchlorid oder Aceton und tropft langsam 3-Isocyanopropanol im Verhältnis 1:6 zu. Nach 2Std. überschichtet man mit Äther und frittet die entstandenen Kriställchen ab, die sich jetzt nicht mehr in Methylenchlorid oder Aceton lösen lassen.

I.5.4. Dichloro(triphenylphosphin)(5,6-dihydro-4H-oxazinyli-
den)-palladium(II):

Eine Lösung von 0.7g(1mMol) $(PPh_3)_2PdCl_2$ in $CHCl_3$ /Äthanol wird langsam mit 3-Isocyanopropanol verrührt (0.34g, 4mMol), wobei eine gelbe Lösung entsteht. Man engt diese auf ca. 1/3 ihres Volumens ein und läßt stehen. Die über Nacht ausgefallenen gelbgrünen Nadeln werden auf einer Fritte gesammelt.

I.5.5. Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)- und Tetrakis(5-methyloxazo-
lidin-2-yliden)-palladium(II)-tetrachloropalladat(II):

Zu einer acetonischen Suspension von 0.65g(2mMol) K_2PdCl_4 fügt man 0.32g(4.5mMol) des betreffenden 2-Hydroxyisocyanids und kristallisiert den angefallenen beigefarbenen Niederschlag aus warmem Wasser um. Das so erhaltene farblose, mikrokristalline Pulver wird abgefrittet. Ausbeute ca. 80%.

I.5.6. Bis(1-(3-hydroxypropyl)tetrazol-5-ato)bis (5,6-dihydro-
4H-oxazinyli-
den)-palladium(II):

Man suspendiert 0.71g(1mMol) $(PPh_3)_2Pd(N_3)_2$ in Aceton und versetzt vorsichtig mit 3-Isocyanopropanol. Aus der klaren Lösung (leichte Gasentwicklung) kann mit Äther/Petroläther ein farb-
loser Feststoff gefällt werden, der erneut in Aceton suspendiert wird. Durch Zugabe von weiteren 2mMol Isonitril erhält man wie-
derum eine klare Lösung, aus der nach kurzer Zeit ein weißer Nie-
derschlag ausfällt. Man frittet ab und trocknet. Ausbeute ca. 20%.

I.5.7. tetrakis(oxazolidin-2-yliden)-palladium(II)-bis(tetra-
phenylboranat):

Aus einer wäßrigen Lösung eines Tetrakiscarbenpalladiumhaloge-
nidkomplexes kann mittels einer filtrierten Lösung von $NaBPh_4$ in
Wasser (Verhältnis 1:2) ein voluminöser weißer Niederschlag ge-
fällt werden, der abgefrittet, gut mit Wasser gewaschen und ge-

trocknet wird. Ausbeute quantitativ.

I.5.8. Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)-palladium(II)-bis(hydrogen-sulfat):

Man löst etwas $\left[\text{Pd}(\overline{\text{CNH-CH}_2\text{CH}_2-\text{O}})_4 \right] \text{Cl}_2$ in möglichst wenig warmer, konzentrierter Schwefelsäure, wobei deutlich HCl-Geruch wahrgenommen werden kann. Durch äußerst vorsichtige und langsame Zugabe von Aceton zur Schwefelsäurelösung kann der Hydrogensulfatkomplex in Form kleiner, weißer Nadeln ausgefällt werden.

I.5.9. Bis(Δ^2 -oxazolin-2-ato)-palladium(II)·CH₃OH:

0.23g(0.5mmol) $\left[\text{Pd}(\overline{\text{CNH-CH}_2\text{CH}_2-\text{O}})_4 \right] \text{Cl}_2$ werden in wässrig-methanolischer Lösung mit 5 Tropfen konz. NH₃ versetzt und im Dunkeln aufbewahrt. Der feine weiße Niederschlag wird nach 3 Tagen abgefrittet, mit Wasser und Aceton gewaschen und am Hochvak. getrocknet. Smp. 155°C(Zers.).

Das entsprechende methanolhaltige Produkt kann auf gleiche Weise aus dem Dijodidkomplex erhalten werden.

Lösungsmittelfreie Produkte sind aus allen Carbenkomplexen durch Umsetzung mit wässriger NaN₃-Lösung bzw. Ammoniaklösungen zugänglich.

I.5.10. Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)- und Tetrakis(5,6-dihydro-4H-oxazinyliiden)-platin(II)-dichlorid:

Zu einer Lösung bzw. Suspension von 1mmol (C₆H₅CN)₂PtCl₂, PtCl₂ oder (PPh₃)₂PtCl₂ in Aceton oder Methylenchlorid tropft man langsam und unter Rühren das entsprechende 2-Hydroxyisonitril im Verhältnis 1:4.2, bzw. 3-Isocyanopropanol im Verhältnis 1:9. Nachdem man einen Tag lang gerührt hatte, frittet man die weißen, wasserlöslichen Niederschläge ab und trocknet sie. Ausbeute fast 100%.

Schmelzpunkte: $\left[\text{Pt}(\overline{\text{CNH-CH}_2\text{CH}_2-\text{O}})_4 \right] \text{Cl}_2$ 205°C(Zers.); $\left[\text{Pt}(\overline{\text{CNH-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-\text{O}})_4 \right] \text{Cl}_2$ 218°C(Zers.); $\left[\text{Pt}(\overline{\text{CNH-CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}})_4 \right] \text{Cl}_2$ 222°C(Zers.); $\left[\text{Pt}(\overline{\text{CNH-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}})_4 \right] \text{Cl}_2$ 177°C(Zers.).

I.5.11. Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)-platin(II)-bis(tetrafluoroborat):

Zu einer äthanolischen Suspension von 0.14g(0.25mmol) $\left[\text{Pt}(\overline{\text{CNH-CH}_2\text{CH}_2-\text{O}})_4 \right] \text{Cl}_2$ tropft man eine Lösung von überschüssigem Triäthylloxoniumtetrafluoroborat in abs. CH₂Cl₂ (1:2.5). Nachdem sich der Bodensatz

kurzzeitig gelöst hatte, fällt ein weißer, mikrokristalliner Niederschlag aus, der abgefrittet, mit Äther gewaschen und getrocknet wird. Ausbeute ca. 80%; Smp. 252°C(Zers.).

I.5.12. Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)-platin(II)-tetrachloroplatinat(II) und alkylsubstituierte Derivate:

Man fügt zur wässrigen Lösung von 0.42g(1mMol) Kaliumtetrachloroplatinat(II) 2.2mMol des betreffenden Hydroxyisocyanids und rührt den sofort entstandenen rosafarbenen Niederschlag über Nacht. Man frittet ab, wäscht gut mit Wasser und Aceton nach und trocknet den in allen Medien unlöslichen Feststoff im Hochvak.

Schmelzpunkte: $[\text{Pt}\{\overline{\text{CNH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}}\}_4][\text{PtCl}_4]$ 210°C(Zers.);

$[\text{Pt}\{\overline{\text{CNH}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-\text{O}}\}_4][\text{PtCl}_4]$ 212°C(Zers.);

$[\text{Pt}\{\overline{\text{CNH}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}}\}_4][\text{PtCl}_4]$ 205°C(Zers.).

Diese Verbindungen können auch ausgehend von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{PtCl}_4]$ in Methylenchloridlösung synthetisiert werden.

I.5.13. Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)-platin(II)-bis(tetraphenylboranat):

Eine Suspension von 0.2g(0.25mMol) $[\text{Pt}\{\overline{\text{CNH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}}\}_4][\text{PtCl}_4]$ (I.5.12) in Wasser wird zusammen mit einer Spatelspitze AgNO_3 und 0.07g (1mMol) β -Isocyanoäthanol mindestens 12Std gerührt. Man befreit vom AgCl -Niederschlag und gibt solange eine Natriumtetraphenylboranatlösung in Wasser zu, bis kein Niederschlag mehr ausgefällt werden kann. Man frittet ab, wäscht mit Wasser und viel Äther nach und trocknet im Hochvak. Smp. 153-154°C(Zers.).

I.5.14. Bis(triphenylphosphin)bis(5-methyloxazolidin-2-yliden)-platin(II)-bis(tetrafluoroborat):

Zu einer Suspension von 0.5g(0.5mMol) $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2](\text{BF}_4)_2$ in 5ml abs. Methylenchlorid tropft man 0.05g(0.6mMol) Isocyanopropanol-2. Aus der nunmehr klaren Lösung fällt nach kurzer Zeit ein weißer, kristalliner Niederschlag aus, der abgefrittet und getrocknet wird. Ausbeute ca. 40%; Smp. 274-280°C(Zers.).

I.5.15. Isothiocyanatobis(triphenylphosphin)-(4-äthylloxazolidin-2-yliden)-platin(II)-rhodanid:

0.45g(4.5mMol) 2-Isocyanobutanol werden zu einer Suspension von 0.84g(1mMol) $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{NCS})_2$ in ca. 10ml Aceton zugetropft. Man frittet den weißen Niederschlag ab, wäscht mit Aceton nach und trocknet. Smp. 209°C.

I.5.16. Platin(IV)-oxazolidinyllidenkomplexe:

Eine gut gerührte Suspension von 0.97g(2mMol) Kaliumhexachloroplatinat(IV) in Wasser wird mit 8mMol des betreffenden 2-Hydroxyisocyanids versetzt und 2 Tage lang gerührt. Der nach dieser Zeit hellgelb gewordene Feststoff (heterogene Reaktion) wird abgesaugt. Er ist in allen Medien unlöslich.

Schmelzpunkte: $\text{PtCl}_4(\overline{\text{CNH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}})_2$ 178°C(Zers.);

$\text{PtCl}_4(\overline{\text{CNH}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}})_2$ 202°C(Zers.).

I.5.17. Platin(0)-oxazolidinyllidenkomplexe:

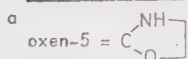
Zu einer acetonischen Suspension von 0.62g(0.5mMol) $(\text{PPh}_3)_4\text{Pt}$ tropft man unter N_2 0.39g(0.55mMol) 2-Isocyanoäthanol, rührt noch 3Std. und filtriert vom ungelösten Bodensatz ab. Die Lösung wird mit Petroläther überschichtet und der fast weiße Niederschlag abgefrittet. Ausbeute ca. 60%; Smp. 180°C(Zers.).

I.5.18. Platin(0)-oxazinyllidenkomplexe:

0.17g(2mMol) 3-Isocyanopropanol werden zu einer acetonischen Suspension von 0.37g(0.5mMol) $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)$ gefügt. Man beobachtet eine Gasentwicklung, die Suspension wird heller, der größte Teil des Feststoffes geht in Lösung. Man filtriert nun den noch ungelösten Bodensatz ab und überschichtet die gelbe Lösung mit Petroläther. Der blaßgelbe Niederschlag wird abgefrittet und getrocknet. Der Komplex ist in Aceton löslich, in Äther und Petroläther unlöslich. Smp. 100°C(Zers.).

Tab.18 Analysenwerte von Palladiumkomplexen mit Oxazolidin-2-yliden und Oxazolinato-Liganden

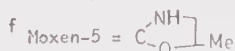
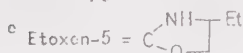
	ber/gef:	C	H	N	MG	Smp./Leitf. ^b
[Pd(oxen-5) ₄]Cl ₂ ^a	31.22 31.23	3.37 4.39	12.14 12.11	461.62	191°(Zers.); 191 ^c	
[Pd(oxen-5) ₄]Br ₂ ^a	26.18 25.64	3.66 3.51	10.18 10.13	550.54	161°(Zers.); 175	
[Pd(oxen-5) ₄]J ₂ ^a	22.36 22.68	3.13 3.09	8.69 8.68	644.53	156°(Zers.); 160 ^d	
[Pd(oxen-5) ₄][PdJ ₄] ^a	14.35 14.24	2.01 1.86	5.58 5.49	1004.74	182°(Zers.);	
[Pd(oxen-5) ₄][B(C ₆ H ₅) ₄] ₂ ^a	70.02 70.00	5.88 5.88	5.44 5.79	1029.19	162°(Zers.); 102	
[Pd(oxen-5) ₄](HSO ₄) ₂ ^a	24.64 24.36	3.79 3.86	9.58 9.28	584.86	187°(Zers.);	
[Pd(oxen-5) ₄][PdCl ₄] ^a	22.56 21.50	3.16 3.56	8.77 8.77	638.93		
[Pd(Etoxen-5) ₄]Cl ₂ ^e	41.86 41.80	6.32 6.18	9.76 9.63	573.84	192°(Zers.);	
[Pd(Etoxen-5) ₄]Br ₂ ^e	36.25 36.02	5.48 4.93	8.45 8.46	662.75	-	
[Pd(Etoxen-5) ₄]J ₂ ^e	31.74 31.58	4.80 4.72	7.40 7.98	756.74	148°(Zers.);	
[Pd(Moxen-5) ₄]Cl ₂ ^f	37.12 37.34	5.45 5.58	10.82 10.79	517.73	191°(Zers.);	
[Pd(Moxen-5) ₄]Br ₂ ^f	31.68 31.73	4.65 4.49	9.24 9.15	606.64	182°(Zers.);	
[Pd(Moxen-5) ₄]J ₂ ^f	27.43 26.99	4.03 4.35	8.00 7.99	700.63	152°(Zers.);	
[Pd(Moxen-5) ₄][B(C ₆ H ₅) ₄] ₂ ^f	70.83 70.77	6.32 6.23	5.16 5.00	1085.30	-	
[Pd(Moxen-5) ₄][PdCl ₄] ^f	27.65 27.93	4.06 4.08	8.06 10.53	347.52	187°(Zers.);	
[Pd(-C=N-CH ₂ CH ₂ -O) ₂]	29.23 29.54	3.27 3.79	11.36 11.30	246.54	ob 180°	
[Pd(-C=N-CH ₂ CH ₂ -O) ₂]·CH ₃ OH	30.29 28.28	3.99 3.54	10.03 10.93	277.58	155°(Zers.); ^g	
[Pd(-C=N-CH ₂ CH ₂ -O) ₂]·H ₂ O	27.24 27.33	3.81 3.81	10.59 10.63	264.56	h	



^b Leitfähigkeit in Wasser $\Lambda = \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$

^c Pd ber/gef 23.05, 22.63

^d Pd ber/gef 16.51, 16.55

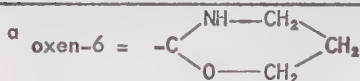


^g Pd ber/gef 33.33, 36.62 0 ber/gef 17.29, 16.91

^h Pd ber/gef 40.22, 35.47 0 ber/gef 18.14, 14.45

Tab.19 Analysenwerte von Palladiumkomplexen mit dem Dihydro-Oxazinylliden-Liganden

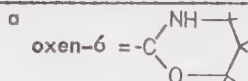
Verbindung	ber/ gef	C	H	N	MG	Smp[°C]
$[Pd(oxen-6)_4]Cl_2^a$		37.12 37.32	5.45 5.81	10.82 10.30	517.73	155°(Zers.)
$[Pd(oxen-6)_4]Br_2^a$		31.68 32.28	4.65 4.84	9.24 8.65	606.64	154°(Zers.)
$[Pd(oxen-6)_4]J_2^a$		27.43 28.05	4.03 4.10	8.00 7.96	700.63	153°(Zers.)
$[Pd(P(C_6H_5)_3)(oxen-6)Cl_2]^a$		50.36 51.83	4.23 4.41	2.67 2.75	524.71	220°(Zers.)
$[Pd(-C \begin{smallmatrix} \text{N} - \text{N} \\ \text{N} - \text{N} \end{smallmatrix} \text{O})_2(oxen-6)_2]^a$ $(CH_2)_3$ OH		36.20 35.56	5.32 5.65	26.38 25.44	530.87	110°(Zers.) ^b



^b nichtleitend in Aceton

Tab. 21 Analysenwerte von Platinkomplexen mit dem Dihydro-oxazinylliden-Liganden

Verbindung	C ber/gef	H ber/gef	N ber/gef	MG	Smp.
$[Pt(oxen-6)_4]Cl_2^a$	31.69 32.98	4.65 5.21	9.24 8.75	606.42	176°(Zers.)
$[Pt(oxen-6)_2(C \begin{smallmatrix} \text{N} - \text{N} \\ \text{O} - \text{O} \end{smallmatrix})_2]^a$	36.02 35.26	4.91 5.20	10.55 10.42	533.50	100°(Zers.)

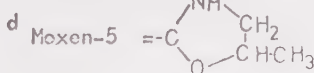
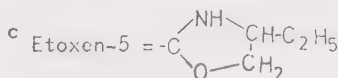
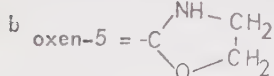


Tab. 20 Analysenwerte von Platinkomplexen mit Oxazolin-2-yliden-Liganden
 und alkylsubstituierten Oxazolin-2-ylidenliganden

Verbindung	ber/gef:	C	H	N	MG	Smp;	LF ^a
$[\text{Pt}(\text{oxen-5})_4]\text{Cl}_2^b$	26.19 26.57	3.66 3.67	10.18 10.06		550.31	205°(Zers.);	186
$[\text{Pt}(\text{oxen-5})_4](\text{BF}_4)_2^b$	22.07 21.66	3.09 3.32	8.58 8.72		653.02	252°(Zers.);	
$[\text{Pt}(\text{oxen-5})_4][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2^b$	64.47 65.71	5.41 5.06	5.01 4.38		1117.38	153°(Zers.);	176
$[\text{Pt}(\text{oxen-5})_4](\text{N}_3)_2^b$	25.58 25.27	3.58 3.80	24.86 22.90		563.45		
$[\text{Pt}(\text{oxen-5})_4][\text{PtCl}_4]^b$	17.66 17.65	2.47 2.47	6.86 6.85		816.31	210°(Zers.);	
$[\text{Pt}(\text{oxen-5})_2(\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix} \text{CH}_2)_2]^b$	30.06 30.14	4.21 4.12	11.63 11.24		479.41	180°(Zers.);	
$[\text{Pt}(\text{Etoxen-5})_4][\text{PtCl}_4]^c$	25.87 26.19	3.91 4.22	6.03 6.08		928.53	212°(Zers.);	
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Pt}(\text{NCS})(\text{Etoxen-5})]^c\text{SCN}$	55.24 54.09	4.20 3.58	4.49 5.01		934.98	209°(Zers.);	
$[\text{Pt}(\text{Moxen-5})_4]\text{Cl}_2^d$	31.69 29.69	4.65 4.37	9.24 8.54		606.42	222°(Zers.);	
$[\text{Pt}(\text{Moxen-5})_4][\text{PtCl}_4]^d$	22.03 22.17	3.24 3.29	6.42 6.30		872.42	205°(Zers.);	
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Pt}(\text{Moxen-5})_2\text{Cl}_2$	44.71 48.78	4.18 4.75	4.01 4.21		698.50		
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Pt}(\text{Moxen-5})_2(\text{BF}_4)_2$	49.69 48.14	4.17 4.41	2.63 2.78		1063.50	274°(Zers.);	
$[\text{Pt}(\text{Moxen-5})\text{Cl}_4]_2$	11.38 12.00	1.67 1.58	3.32 3.25		422.01	202°(Zers.);	

^a Leitfähigkeit gemessen in Wasser

$$\Lambda = \text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$$



I.5.19. Trichloro(oxazolidin-2-yliden)-gold(III) und Trichloro-(5,6-dihydro-4H-oxazinylliden)-gold(III):

Eine Lösung von HAuCl_4 , NaAuCl_4 oder Au_2Cl_6 in Methanol wird rasch mit dem entsprechenden Hydroxyisocyanid im Verhältnis 1:1 verrührt. Man saugt den augenblicklich gebildeten gelben Niederschlag sehr schnell ab, wäscht mit Methanol und Äther nach und trocknet die nicht sehr stabilen Produkte. Bei zu langsamen Arbeiten tritt Reduktion zu den Gold(I)-Komplexen (vgl. unten) ein.

$\text{Au}(\overline{\text{CNH-CH}_2\text{CH}_2\text{-O}})\text{Cl}_3$, löslich DMSO, 2-Isocyanoäthanol (Reduktion),
Smp. 120°C (Zers.);

$\text{Au}(\overline{\text{CNH-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O}})\text{Cl}_3$, löslich 3-Isocyanopropanol (Reduktion),
zersetzlich im feuchten Zustand bei Metallberührung, Smp. 186°C (Zers.).

I.5.20. Chloro(oxazolidin-2-yliden)-gold(I) und Chloro(5,6-dihydro-4H-oxazinylliden)gold(I):

Eine methanolische NaAuCl_4 -Lösung wird solange mit dem entsprechenden Hydroxyisocyanid versetzt, bis der intermediär auftretende gelbe Niederschlag (vgl. oben) wieder in Lösung gegangen ist. Man filtriert vom ungelösten Bodenkörper und überschichtet die nunmehr klare, blaßgelbe Lösung mit einem Äther/Heptan-Gemisch. Der gebildete weiße Niederschlag wird abgefrittet und getrocknet.

Schmelzpunkte: $\text{Cl-Au}(\overline{\text{CNH-CH}_2\text{CH}_2\text{-O}})$ 149°C (Zers.); $\text{Cl-Au}(\overline{\text{CNH-(CH}_2)_3\text{-O}})$ 194°C (Zers.).

I.5.21. Chlorobis(oxazolidin-2-yliden)-gold(I) und Chlorobis(5,6-dihydro-4H-oxazinylliden)-gold(I):

Eine schwachsaure wässrige Lösung (ev. mit wenig HCl ansäuern) der unter I.5.20 erhaltenen Verbindungen wird in einer möglichst weiten Petrischale mit Hydroxyisonitril versetzt und zum Eindunsten gebracht. (Am Besten verwendet man die unter I.5.20 angefallene Mutterlauge, nach Abfritten der Au(I) -komplexe). Nach ca. 1 Tag bilden sich lange, sehr dünne, gelbgrün-fluoreszierende Nadeln, bzw. ein weißer, mikrokristalliner Feststoff (wässrige Lösung fluoresziert grünlich), der abgefrittet wird. Beide Substanzen sind löslich in heißem Äthanol.

Schmelzpunkte: $[\text{Au}(\overline{\text{CNH-CH}_2\text{CH}_2\text{-O}})_2]\text{Cl}$ 173°C (Zers.);
 $[\text{Au}(\overline{\text{CNH-(CH}_2)_3\text{-O}})_2]\text{Cl}$ 163°C (Zers.).

I.5.22. Bis(oxazolidin-2-yliden)-gold(I)-tetraphenylborat:

Man versetzt eine Lösung der unter I.5.21 beschriebenen grünen Kristalle in Wasser mit einer wässrigen Natriumtetraphenylboratlösung bis sich an der Einlaufstelle kein Niederschlag mehr abscheidet. Anschließend frittet man den weißen Feststoff ab, wäscht mit Wasser und viel Äther nach und trocknet im Hochvak. Smp. 135°C (Zers.).

I.5.23. Tris(oxazolidin-2-yliden)-gold(I)-hexafluorophosphat:

Man versetzt die unter I.5.20 erhaltene Lösung, die jetzt keine saure Reaktion mehr zeigen soll, mit überschüssigem β -Isocyanoäthanol und gibt anschließend eine wässrige Kaliumhexafluorophosphatlösung zu. Nach einem Tag saugt man den entstandenen farblosen, mikrokristallinen Niederschlag ab. Er ist in Wasser löslich und zeigt Oberflächenfluoreszenz.

I.5.24. Chlorotriphenylphosphin(oxazolidin-2-yliden)-gold(I):

Man versetzt eine Suspension von 1,24g(2.5mMol) PPh_3AuCl in Aceton mit 0.36g(5mMol) β -Isocyanoäthanol. Dabei entstehen sofort kleine, grün-fluoreszierende Nadelchen. Man frittet ab und trocknet. Beim längeren Stehen der Suspension kann nur noch Ausgangssubstanz isoliert werden. Digerieren mit Methanol oder Aceton führt zu Phosphinverlust. Die Verbindung ist in praktisch allen Mitteln unlöslich.

I.5.25. (Δ^2 -oxazolin-2-ato)-gold(I):

Eine wässrige Lösung von 1g(2.65mMol) KAuCl_4 wird bis zum Entstehen einer klaren Lösung mit β -Isocyanoäthanol versetzt. Nun gibt man 5 Tropfen konz. Ammoniak zu, rührt noch 2-3Std. und frittet das weiße Pulver ab. Man wäscht mit Äthanol, Aceton und Äther und trocknet. Die Verbindung ist in allen Mitteln unlöslich. Smp. 241°C (Zers.).

I.5.26. Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)-rhodium(I)-chlorid:

Eine Suspension von 0.39g(1mMol) dimerem Rhodiumcarbonylchlorid in Methylenchlorid wird unter Stickstoff mit 0.22g(3mMol) β -Isocyanoäthanol versetzt. Man beobachtet Gasentwicklung. Ein entstandener schwarzer Niederschlag geht bei Zugabe von weiterem Isocyanid wieder in Lösung. Nach Filtration der Lösung zieht man diese zur Trockene ab und kristallisiert mehrmals aus Wasser/Aceton um. Man erhält auf diese Weise ein hellgelbes, mikrokristallines Pulver. Smp. 136°C .

Tab. 22 Analysenwerte von Goldverbindungen mit Oxazolidin-2-yliden, Dihydrooxazin- und Oxazolinato-Liganden

Verbindung	C ber/gef	H ber/gef	N ber/gef	MG	Smp;	LF ^a
Au(oxen-5)Cl ₃ ^b	9.62 11.57	1.35 1.53	3.74 4.21	374.41	120°(Zers.);	
Au(oxen-5)Cl ^b	11.87 11.96	1.66 1.69	4.62 4.62	303.50	149°(Zers.);	
[Au(oxen-5) ₂]Cl ^b	19.24 19.26	2.69 2.65	7.48 7.38	374.58	173°(Zers.); 84	
[Au(oxen-5) ₂](B(C ₆ H ₅) ₄) ₄] ^b	54.73 55.09	4.59 4.59	4.26 3.96	658.36	135°(Zers.);	
[Au(oxen-5) ₃]PF ₆ ^b	19.47 19.39	2.72 2.54	7.57 7.36	555.17		
[Au(oxen-5) ₂]Cl·H ₂ O ^b	18.36 18.51	3.08 3.04	7.14 7.19	392.60	157°(Zers.);	
[(C ₆ H ₅) ₃ PAu(oxen-5)]Cl ^b	44.58 40.81	3.56 3.54	2.48 2.47	565.79		
(Au- $\overline{\text{CN-CH}_2\text{CH}_2\text{-O}}$)	13.49 13.51	1.51 1.34	5.25 5.13	267.04	241°(Zers.);	
Au(oxen-6)Cl ₃ ^c	12.37 12.26	1.82 1.91	3.61 3.83	388.43	186°(Zers.);	
Au(oxen-6)Cl ^c	15.13 16.02	2.22 2.69	4.41 4.15	317.53	194°(Zers.);	
[Au(oxen-6) ₂]Cl ^c	23.87 23.72	3.50 3.13	6.96 6.35	402.63	163°(Zers.); 110	

a) Leitfähigkeit in H₂O; $\Lambda = \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$

b) oxen-5 = $\text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{C} \end{array}$

c) oxen-6 = $\text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{C} \end{array}$

I.5.27. Tetrakis(oxazolidin-2-yliden)-nickel(II)-diperchlorat:

Man versetzt eine möglichst konzentrierte Lösung von $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ mit 2 Tropfen konz. HCl und tropft nun unter Kühlung sehr langsam 2-Hydroxyisocyanid zu, derart, daß die grüne Farbe der Lösung erhalten bleibt. Nun läßt man an Luft eindunsten, wobei nach einem Tag fast farblose Kristalle entstehen, die abgefrittet werden. Die Ausbeuten bewegen sich um 20%. Das Produkt zersetzt sich langsam unter Bildung von $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$.

I.5.28. Tetrakis(4-äthylloxazolidin-2-yliden)-nickel(II)-diperchlorat:

Man löst 0.37g (1mmol) $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 5ml Wasser und tropft 0.6g (6mmol) $\text{CN-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{-OH}$ in 5ml Wasser zu, derart, daß bei einer auftretenden Braunfärbung mit dem Zutropfen unterbrochen wird, ein Tropfen konz. Perchlorsäure zugegeben wird, von gebildetem Öl abdekantiert wird und wie oben weiterverfährt wird. Am Ende erhält man eine klare, blaßgelbe Lösung, aus der über Nacht fächerförmige blaßgelbe Kristalle ausgeschieden werden. Ausbeute ca. 40%. Auch in diesem Falle erfolgt langsame Zersetzung zu Nickelperchlorat und Oxazolin.

I.5.29. Tetrakis(carben)-nickel(II)-bis(tetraphenylborat):

Man versetzt die unter I.5.27 bzw. I.5.28 erhaltenen wässrigen Lösungen mit einer wässrigen Lösung von Natriumtetraphenylborat und frittet die blaßgelben Niederschläge ab. Man wäscht mit Wasser und viel Äther und trocknet im Hochvak.

I.5.30. Chloro(Δ^2 -oxazolin-2-ato)-quecksilber(II):

Man versetzt eine wässrige Lösung von 1.08g (4mmol) HgCl_2 tropfenweise unter Rühren mit 0.9g (12.7mmol) β -Isocyanoäthanol und frittet den sofort ausgefallenen weißen Niederschlag ab. Das weiße Pulver wird im Hochvak. getrocknet. Ausbeute praktisch quantitativ. Smp. 290°C (Zers.). Setzt man die gleichen Substanzen unter den gleichen Bedingungen im Molverhältnis 1:1 um, so entsteht statt des oben beschriebenen Carbenanionenkomplexes ein Carbenkomplex.

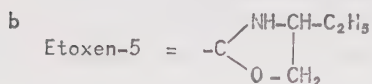
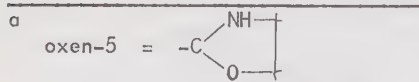
Stickstoffkoordinierte Δ^2 -Oxazolin- und (5,6-Dihydro-4H- Δ^2 -oxazin)-Komplexe:

I.6.1. Dijodobis(Δ^2 -oxazolin)-palladium(II):

0.28g (4mmol) Δ^2 -Oxazolin werden zu einer Suspension von 0.36g (1mmol) Palladiumjodid in Methylenchlorid unter Rühren getropft. Man über-

Tab. 23 Analysenwerte von Ni^{II} - und Hg^{II} -Verbindungen mit Oxazolidin-2-yliden- und alkylsubstituierten Oxazolidin-2-yliden-Liganden

Verbindung	ber/gef	C	H	N	MG	Smp
$[\text{Ni}(\text{oxen-5})_4](\text{ClO}_4)_2^{\text{a}}$	26.60 26.64		3.72 3.79	10.34 10.16	541.93	
$[\text{Ni}(\text{Etoxen-5})_4](\text{ClO}_4)_2^{\text{b}}$	36.72 37.26		5.55 5.57	8.56 8.58	654.15	
$[\text{Ni}(\text{Etoxen-5})_4][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$	74.68 73.55		7.00 6.08	5.12 4.58	1093.72	
$[\text{Ni}(\text{Etoxen-5})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33.90 34.27		6.92 5.42	7.91 8.02	690.18	
$\text{ClHg}-\overline{\text{C}}(\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})$	11.77 12.33		1.32 1.60	4.58 4.79	306.11	290° (zerf.)



schichtet die orangefarbene Lösung mit Petroläther und frittet die nach einem Tag gebildeten orangeroten Nadelchen ab. Smp. 204°C (Zers.).

I.6.2. Dijodobis(5,6-dihydro-4H- Δ^2 -oxazin)-palladium(II) und
Dijodotris(5,6-dihydro-4H- Δ^2 -oxazin)-palladium(II):

Zu einer Suspension von 0.18g (0.5mMol) Palladiumjodid in CH_2Cl_2 werden 0.34g (4mMol) Dihydrooxazin gefügt. Man frittet die augenblicklich entstandenen orangeroten Nadeln ab (Bisoxazinkomplex) und engt die Mutterlauge ein. Das nun ausgefallene blaßgelbe Pulver (Trisoxazinkomplex) wird ebenfalls abgesaugt und getrocknet. Ausbeuten je ca. 50%.

I.6.3. Chlorobis(triphenylphosphin)(Δ^2 -oxazolin)-platin(II)-tetrafluoroborat:

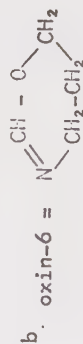
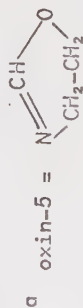
Zu einer gut gerührten Suspension von 1.7g (1mMol) $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}]_2(\text{BF}_4)_2$ in 10ml CHCl_3 tropft man 0.15g (2.1mMol) Δ^2 -Oxazolin. Gegen Ende der Zugabe klärt sich die Suspension. Nach Filtration durch Cellulose und Einengen der klaren Lösung auf die Hälfte ihres Volumens versetzt man vorsichtig mit Äther. Das kristalline, weiße Produkt wird abgefrittet und mit Äther gewaschen. Ausbeute 95%; Smp. 258°C (Zers.).

I.6.4. Dichlorobis(Δ^2 -oxazolin)-zink(II):

Zu einer acetonischen Suspension von 0.27g (2mMol) Zinkchlorid werden 0.28g (4mMol) β -Isocyanoäthanol getropft, wobei eine klare Lösung entsteht, aus der nach wenigen Minuten ein weißer Niederschlag ausfällt. Man frittet ab, wäscht mit Aceton und Äther nach und trocknet. Ausbeute ca. 90%. Das Produkt zersetzt sich langsam unter Bildung von ZnCl_2 .

Tabelle 24 Analysenwerte von Verbindungen mit Δ^2 -Oxazolin- und 5,6-Dihydro-4H- Δ^2 -oxazin-Liganden

Verbindung	C ber/gef	H ber/gef	N ber/gef	MG	Smp
$J_2Pd(oxin-5)_2$ ^a	14.35 14.67	2.01 2.08	5.58 5.62	502.37	204° Zers.
$Cl_2Zn(oxin-5)_2$ ^a	25.88 25.24	3.62 3.67	10.06 9.34	278.43	
$[(P(C_6H_5)_3)_2PtCl(oxin-5)]$ ^a BF ₄	51.31 51.27	3.86 4.24	1.53 1.55	913.02	258° Zers.
$J_2Pd(oxin-6)_2$ ^b	18.12 19.84	2.66 2.66	5.28 5.13	530.42	194° Zers.
$J_2Pd(oxin-6)_3$ ^b	23.42 23.42	3.44 3.14	6.83 6.43	615.53	



I.7. Komplexe mit 5-Isocyanopentanol-1

Dijodobis(5-Isocyanopentanol-1)-palladium(II):

Eine acetonische Suspension von 1mmol(0.36g) PdJ_2 wird tropfenweise unter Rühren solange mit Isocyanopentanol versetzt, bis alles PdJ_2 abreagiert hat. Man engt die orangefarbene Lösung zur Trockene ein und extrahiert das rote Öl 6mal mit je 10ml Äther, engt die Ätherlösung auf die Hälfte ihres Volumens ein und versetzt vorsichtig mit Petroläther. Beim Stehen scheiden sich orangegelbe Nadeln ab, die auf einer Fritte gesammelt werden. Ausbeute ca. 80%. Smp. 82°C .

Analyse: ber.für $\text{J}_2\text{Pd}(\text{CN}-(\text{CH}_2)_5-\text{OH})_2$

ber.	24.57 C	3.78 H	4.80 N	586.65 MG
------	---------	--------	--------	-----------

gef.	25.00 C	4.02 H	4.86 N	
------	---------	--------	--------	--

II. Komplexe α -CH-acider Isonitrile und Reaktionen an diesen Komplexen.

II.1. Isocyanessigsäureäthylester als Komplexligand.

II.1.1. Synthese von Ausgangskomplexen

II.1.1.1. Pentacarbonyl(isocyanessigester)-chrom(0):

Man bestrahlt 1.1g(5mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in ca 70ml abs. THF unter N_2 bis zur Abspaltung von min. 70ml CO und setzt den gebildeten, äußerst empfindlichen $(\text{OC})_5\text{Cr}\cdot\text{THF}$ -Komplex in situ mit der berechneten Menge Isocyanessigester um. Nachdem man noch ca. 2 Stdn. gerührt hat, engt man zur Trockene ein, sublimiert im Hochvak. überschüssiges $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ab und "destilliert" anschließend den entstandenen Komplex ebenfalls im Hochvak. Sdp. $40^\circ\text{C}/\text{HV}$; Ausbeute ca. 50%; gelbe ölige Flüssigkeit.

II.1.1.2. Pentacarbonyl(isocyanessigester)-wolfram(0):

Dieser Komplex wird ebenso hergestellt, wie der analoge Chromkomplex (II.1.1.1.). Man geht von 1.76g(5mMol) $\text{W}(\text{CO})_6$ aus. Der kristalline farblose Isocyanessigesterkomplex sublimiert bei 50°C im Hochvak. Ausbeute ca. 70%.

II.1.1.3. Chlorobis(triphenylphosphin)(isocyanessigester)-platin(II)- (bzw. palladium(II)-) tetrafluoroborat:

Man suspendiert 9.9g(5.88mMol) $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}]_2(\text{BF}_4)_2$ in 50ml CHCl_3 und tropft unter Rühren langsam eine Lösung von 1.33g(11.76mMol) Isocyanessigsäureäthylester in 30ml CHCl_3 zu. Gegen Ende des Zutropfens klärt sich die Suspension. Man filtriert durch eine mit Filtercellulose beschickte Fritte, engt die klare, blaßgelbe Lösung auf etwa die Hälfte ihres Volumens ein und versetzt unter Rühren vorsichtig mit Äther (ca. 40ml), solange, bis eine leichte Trübung bestehen bleibt. Man stellt im Kühlschrank und frittet die entstandenen farblosen, stäbchenförmigen Kristalle ab, wäscht mit Äther und trocknet im Hochvak. Ausbeute 10g(96%) im Falle des Pt-Komplexes, 90% bei Pd.

II.1.1.4. Tetrakis(isocyanessigester)-platin(II)-tetrachloroplatinat(II):

Eine wässrige Lösung von 0.83g(2mMol) K_2PtCl_4 wird unter Rühren mit 0.46g(4mMol) isocyanessigester versetzt. Man frittet den gebildeten blaßgelben Niederschlag ab, wäscht mit Wasser, Äthanol, Aceton und Äther und trocknet. Ausbeute ca. 90%.

II.1.1.5. cis- und trans- Dichlorobis(isocyanessigester)-platin(II):
Eine Suspension von 0.98g(1mmol) $[\text{Pt}(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_4][\text{PtCl}_4]$ (II.1.1.4.) in Chloroform wird ca 2 Stdn. rückflußgekocht. Man engt die nunmehr klare, blaßgelbe Lösung ein und frittet die dabei ausfallenden blaßgelben, blättchenförmigen Kristalle ab(trans-Form , ca. 20% Ausbeute). Durch Übersichten der Mutterlauge mit Äther fallen farblose, nadel-förmige Kriställchen an (cis-Form, ca. 70% Ausbeute).

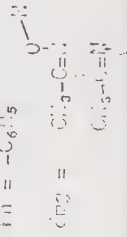
II.1.1.6. Dichloro-triphenylphosphin-isocyanessigester-platin(II):
Zu einer Lösung von 3.95g(5mmol) $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$ in Methylenchlorid tropft man langsam eine Lösung von 0.57g(5mmol) Isocyanessigester in 5ml CHCl_3 . Man rührt noch ca. 1 Std., versetzt mit Äther und frittet das weiße, mikrokristalline Pulver ab. Eine Reinigung erfolgt durch dreimaliges Umfällen aus CHCl_3 / Äther bzw. CH_2Cl_2 /Äther. Ausbeute ca. 80%.

II.1.1.7. Diiodobis(isocyanessigsäureäthylester)-palladium(II):
Man tropft zu einer Suspension von 0.40g(1.1mmol) PdJ_2 in CHCl_3 eine Lösung von 0.23g(2mmol) Isocyanessigester in 2ml CHCl_3 , rührt noch ca. 1 Std., filtriert und engt die Lösung etwas ein. Nach Zusatz von Äther wird ein orangefarbenes, mikrokristallines Pulver gewonnen. Ausbeute ca. 95%.

II.1.1.8. Chloro(triphenylphosphin)- isocyanessigsäureäthylester-kupfer(I):
Eine Suspension von 7.22g(20mmol) PPh_3CuCl in 10ml CH_2Cl_2 wird mit einer Lösung von 2.3g(20mmol) Isocyanessigester in 10ml CH_2Cl_2 unter Rühren versetzt. Nach einer Stunde überschichtet man mit Äther und sammelt die fast farblosen Kristalle auf einer Fritte. Man wäscht mit Äthanol und Äther und trocknet. Ausbeute ca. 70%.

II.1.1.9. Chloro-isocyanessigsäureäthylester-gold(I):
2.94g(10mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{SAuCl}$ werden in 2ml Methylenchlorid suspendiert und mit 1.13g(10mmol) Isocyanessigester in 5ml CH_2Cl_2 rasch versetzt. Nach Filtration durch Filtercellulose engt man ein und frittet die entstandenen farblosen Kriställchen ab. Ausbeute ca. 80%.

Verbindung ^a	C ber/gef	H ber/gef	N ber/gef	MG	Smp [°C]
(CO) ₅ CrClCH ₂ CO ₂ Et	39.36/39.15	2.31/2.50	4.59/4.60	305.17	40/10 ⁻³ Torr Sdp.
(CO) ₅ IrClCH ₂ CO ₂ Et	27.48/27.35	1.61/1.68	3.21/3.25	437.02	37.5
[(Ph ₃ P) ₃ Pt(Cl)ClCH ₂ CO ₂ Et]BF ₄	51.56/50.93	3.90/3.79	1.47/1.40	955.05	194
[Pt(C ₆ H ₅ CH ₂ CO ₂ Et) ₄][PtCl ₄]	24.40/25.33	2.87/2.86	5.71/5.68	984.70	-
trans-[PtCl ₂ (ClCH ₂ CO ₂ Et) ₂]	24.40/24.50	2.87/2.70	5.71/5.89	492.35	160
cis-[PtCl ₂ (ClCH ₂ CO ₂ Et) ₂]	24.40/24.34	2.87/3.08	5.71/5.71	492.35	100
Ph ₃ Pt(Cl ₂)C ₆ H ₅ CO ₂ Et	43.07/44.07	3.47/3.71	2.19/2.11	641.47	193 (Zers.)
J ₂ Pd(ClCH ₂ CO ₂ Et) ₂	20.48/20.37	2.41/2.53	4.80/4.74	586.56	188
[(Ph ₃ P) ₂ Pt(Cl)C ₆ H ₅ CO ₂ Et]BF ₄	56.84/56.65	4.30/4.51	1.62/1.56	366.42	-
Cl ₂ AgC ₆ H ₄ CO ₂ Et	17.38/18.19	2.04/2.15	4.07/3.93	345.60	98
Ph ₃ IrCl(CNCH ₂ CO ₂ Et)Cl	58.22/58.42	4.67/4.67	2.96/2.69	474.46	160
(dmg) ₂ Co(Cl)C ₆ H ₅ CO ₂ Et	35.65/36.36	4.83/4.91	16.06/15.12	438.03	-

Et = -C₂H₅Ph = -C₆H₅

II.1.2. Einfache Carbenadditionen am $[(PPh_3)_2PtCl(CNCH_2CO_2Et)]BF_4$ -Komplex:

II.1.2.1. $[(PPh_3)_2Pt(Cl)\{C(NHCH_2CO_2Et)(-NCH_2CH_2CH_2CH_2)\}]BF_4$:

Eine Lösung von $[(PPh_3)_2PtCl(CNCH_2CO_2Et)]BF_4$ (0.48g, 0.5mmol) in 5ml CH_2Cl_2 wird mit 0.06g (1mmol) Pyrrolin versetzt und 2 Std. gerührt. Man engt zur Trockene ein und kristallisiert das leicht rötliche Rohprodukt 2mal aus CH_2Cl_2 um. Der weiße mikrokristalline Komplex fällt in ca. 80% Ausbeute an.

II.1.2.2. $[(PPh_3)_2Pt(Cl)\{C(NHCH_2CO_2Et)(OCH_3)\}]BF_4$:

Man löst 0.48g (0.5mmol) $[(PPh_3)_2PtCl(CNCH_2CO_2Et)]BF_4$ in 10ml CH_3OH und kocht 5 Tage lang. Nun zieht man zur Trockene ab, nimmt den Rückstand in Methylenchlorid auf, filtriert und überschichtet das klare Filtrat mit Äther. Die entstandenen farblosen Kriställchen werden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute ca. 80%.

II.1.2.3. $[(PPh_3)_2Pt(Cl)\{C(NHCH_2CO_2Et)(NHCH_2-CH=CH_2)\}]BF_4$:

Man löst 0.96g (1mmol) $[(PPh_3)_2PtCl(CNCH_2CO_2Et)]BF_4$ in 15ml CH_2Cl_2 und kocht zusammen mit 0.12g (2mmol) Allylamin einen Tag lang am Rückfluß. Man zieht zur Trockene ab, nimmt in Methanol auf, filtriert und überschichtet mit Äther. Die entstandenen, fast farblosen Kriställchen werden abgefrittet und mit Äther gewaschen. Ausbeute ca. 80%.

II.1.2.4. $[(PPh_3)_2Pt(Cl)\{C(NHCH_2CO_2Et)(NHCH_3)\}]BF_4$:

Durch eine Lösung von 0.48g (1mmol) $[(PPh_3)_2PtCl(CNCH_2CO_2Et)]BF_4$ in 5ml Methylenchlorid leitet man während 20 Min. einen leichten Strom CH_3NH_2 -Gas. Dabei färbt sich die Lösung grüngelb. Man zieht zur Trockene ab, nimmt in Aceton auf, filtriert und engt etwas ein. Man versetzt mit Äther und frittet das weiße, mikrokristalline Pulver ab. Man wäscht mit Äthanol und Äther nach und trocknet. Ausbeute ca. 70%.

II.1.2.5. $[(PPh_3)_2Pt(Cl)\{C(NHCH_2CO_2Et)(=NCH_2CH_2CO_2H)\}]$:

Eine Lösung von 0.96g (1mmol) $[(PPh_3)_2PtCl(CNCH_2CO_2Et)]BF_4$ in 10ml CH_2Cl_2 wird mit 202mg (2mmol) NEt_3 und 98mg (1.1mmol) β -Alanin-Hydrochlorid 2 Tage rückflußgekocht. Man zieht zur Trockene ab und kristallisiert den Rückstand aus CH_2Cl_2 /Äther 8mal um. Ausbeute ca. 15%.

Tab. 13 Einfache Carbenadditionen an $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{C}(\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{Et})\text{BF}_4]$. Analysenwerte

Verbindung	C ber/gef	H ber/gef	N ber/gef	MG ber/gef	Smp[°C]
$[(Ph_3P)_2PtCl\{C(HCH_2CO_2Et)(HCH_2CH_2CH_2CH_2)\}]BF_4$	52.67 52.70	4.52 5.18	2.74 2.93	1026.30	176 [Zers.]
$[(Ph_3P)_2PtCl\{C(HCH_2CO_2Et)(OCH_3)\}]BF_4$	51.10 51.97	4.18 4.02	1.43 1.40	987.16	260 [Zers.]
$[(Ph_3P)_2PtCl\{C(HCH_2CO_2Et)(HCH_2CH=CH_2)\}]BF_4$	52.21 52.03	4.38 4.44	2.78 2.93	1012.21 995 ^a	238 [Zers.]
$[(Ph_3P)_2PtCl\{C(HCH_2CO_2Et)(HCH_2CH_2)\}]BF_4$	51.15 51.38	4.09 4.30	2.85 3.00	986.17	>300
$(Ph_3P)_2Pt(H_3) - C \begin{array}{c} \text{H} - N \\ \parallel \\ \text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - CO_2Et \end{array} \end{array}$	53.69 51.66	4.07 3.94	10.74 ^b 9.12	917.26	184 [Zers.]
$(Ph_3P)_2PtCl(-C \begin{array}{c} \text{H} - CH_2 - CO_2Et \\ \parallel \\ \text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - CH_2 - CO_2H \end{array} \end{array})$ • 1/2 CH_2Cl_2	53.51 53.75	4.44 4.44	2.82 2.75	998.72	

a osmotrisch in ClCl_3

b Cl^- -Austausch gegen N_3^- unvollständig

Tab.14 Analysenwerte der Produkte aus $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et}]\text{BF}_4$ und Eisen

	%C	%H	%N	MG
ber. für $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{CNCHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$:	56.78	4.18	1.62	867.30
ber. für $\text{Ph}_3\text{PPt}(\text{Cl})\text{CNCHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$:	45.66	3.50	2.33	605.01
gef. 4) ^a	48.14	3.88	1.66	1370 ^b
5)	49.57	3.93	1.79	2505 ^b
6)	51.31	1.38	1.73	
7)	48.25	3.74	2.11	
8)	50.55	4.88	2.48	1660 ^b
9)	50.47	4.13	1.98	2145 ^b

^a Nummer des Ansatzes (vgl. Tab.3)

^b osmometr. in CHCl_3

II.1.2.6. Azido(1-carbäthoxymethyltetrazol-5-ato)bis(triphenylphosphin)-platin(II):

Man rührt 0.48g(0.5mmol) $[(PPh_3)_2PtCl(CNCH_2CO_2Et)]BF_4$ zusammen mit 0.1g (1.5mmol) NaN_3 in Wasser/Aceton-suspension und frittet nach 3 Wochen den weißen Feststoff ab (heterogene Reaktion). Man wäscht mit Wasser, Äthanol und Äther und trocknet im Hochvak. Ausbeute ca. 90%.

II.1.3. Cycloaditionen; Beschreibung der Methoden.

II.1.3. Methode A:

Zu einer Lösung von 0.95g(1mmol) $[(PPh_3)_2PtCl(CNCH_2CO_2Et)]BF_4$ in ca. 10ml des angegebenen Lösungsmittels (zumeist CH_2Cl_2) fügt man 0.11g(1.1mmol) NEt_3 und versetzt anschließend mit der in der Tabelle angegebenen Menge des Reaktionspartners. Man schüttelt um und bewahrt die angegebene Zeit im Dunkeln auf:

A1: Diese Reaktionsmischung wird auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt und mit Äther versetzt. Nach etwa einem Tag frittet man die entstandenen Kristalle ab. Weiteres Produkt kann oftmals aus der Mutterlauge durch Zusatz von Äther isoliert werden. Man kristallisiert, wenn nötig, aus CH_2Cl_2 /Äther bzw. Aceton/Äther um und trocknet im Hochvak.

A2: Diese Reaktionsmischung wird zur Trockene abgezogen und der feste schaumige Rückstand in warmem Äthanol gelöst. Man filtriert und engt etwas ein. Das Produkt fällt als mikrokristalliner Feststoff an. Man kristallisiert, wenn nötig aus CH_2Cl_2 /Äther um.

A3: Diese Reaktionsmischung wird zur Trockene abgezogen und der angefallene schaumartige Rückstand mit Aceton digeriert. Man frittet vom ungelösten Ammoniumsalz ab und erhält nach Übersichten der Acetonlösung mit Äther das Produkt als kristalline Substanz. Umkristallisieren, wenn nötig aus Aceton/Äther.

A4: Diese Reaktionsmischung wird zur Trockene abgezogen, der Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst und durch fraktionierte Kristallisation (vorsichtiges Füllen mit Äther) gefällt. Der carbanionische Komplex fällt bei dieser Prozedur vor dem Carbenkomplex aus. Umkristallisieren der Fraktionen aus CH_2Cl_2 /Äther.

A5: Diese Reaktionsmischung wird zur Trockene eingeeengt und anschließend im Hochvak. bei $60^\circ C$ sublimiert.

Tab.15 Darstellungsmethoden und Eigenschaften von Cycloadditionsprodukten von Isocyanessigesterkomplexen^a

Verbindung	Lsg.mittel Methode	Rk.- zeit	Stöchiom/Rk.partner	Ausbeute %	Farbe	Löslichkeit
$P_2PtCl \left(\begin{array}{c} \text{N-CH-CO}_2Et \\ \\ \text{O-CH}_2 \end{array} \right)$	Aceton A 1	2d	4ml 37% Formolinlg.	ca.60%	farblos	1 CH ₂ Cl ₂ , Aceton u Äther, PÄ
$[P_2PtCl \left(\begin{array}{c} \text{NH} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{O-CH-CO}_2Et \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)] BF_4$	CH ₂ Cl ₂ A 1	1d	1:1,1; CH ₃ CHO	ca.80%	blaßgelb	1 CH ₂ Cl ₂ u Äther, PÄ
$P_2PtCl \left(\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{O-CH-CO}_2Et \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$	H ₂ O/Aceton 24 h F		1:1; NaOH	ca.90%	farblos	1 CH ₂ Cl ₂ u Äther
$[P_2PtCl \left(\begin{array}{c} \text{NH} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{O-CH-CO}_2Et \\ \\ \text{CH(CH}_3)_2 \end{array} \right)] BF_4$	CH ₂ Cl ₂ A 4, B	1d	1:1,1; (CH ₃) ₂ CH-CHO	ca.50%	weiß	1 CH ₂ Cl ₂ , Aceton u Äther, PÄ
$P_2PtCl \left(\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{O-CH-CO}_2Et \\ \\ \text{CH(CH}_3)_2 \end{array} \right)$	CH ₂ Cl ₂ A 4	1d	1:1,1; (CH ₃) ₂ CH-CHO	ca.50%	weiß	1 CH ₂ Cl ₂ , Aceton u Äther, PÄ
$[P_2PtCl \left(\begin{array}{c} \text{NH} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{O-CH-CO}_2Et \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)] BF_4$	CH ₂ Cl ₂ A 2	1d	1:2; CH ₃ -CO-CH ₃	ca.50%	weiß	1 CH ₂ Cl ₂ , Aceton u Äther, PÄ
$P_2PtCl \left(\begin{array}{c} \text{NH} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{O-CH-CO}_2Et \\ \\ \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5 \end{array} \right) BF_4$	CH ₂ Cl ₂ A 1	2d	1:1,1; Ph-CH ₂ - $\overset{\text{O}}{\parallel}$ -CH ₃	ca.60%	farblos	1 CH ₂ Cl ₂ u Et ₂ O, PÄ +
$P_2PtCl \left(\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{NH-CO}_2Et \\ \\ \text{O} \end{array} \right) BF_4$ 	CH ₂ Cl ₂ A 1	1d	1:1; Salicyl- aldehyd	ca.95%	weiß	1 CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ , Aceton, EtOH u Äther PÄ
$P_1PtCl \left(\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{O-CH-CO}_2Et \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)$	CH ₂ Cl ₂ A 2	1d	vgl. Hinweis b)		blaßgelb	1 CH ₂ Cl ₂ , Aceton u Äther
$P_2PtCl \left(\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{O-CH-CO}_2Et \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)$	CH ₂ Cl ₂ A 2	1d	1:1,1; C ₆ H ₅ CHO NEt ₃ 1.5 mmol	ca.90%	weiß	1 CH ₂ Cl ₂ 1 Aceton, EtOH u Äther
$[P_2PtCl \left(\begin{array}{c} \text{NH} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{O-CH-CO}_2Et \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)] BF_4$	THF A 1 A 3	1d	1:1,1; C ₆ H ₅ CHO NEt ₃ 0,9 mmol	ca.80%	weiß	1 THF, CH ₂ Cl ₂ u Äther, PÄ
$[P_2PtCl \left(\begin{array}{c} \text{NH} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{O-CH-CO}_2Et \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)] BF_4$	CH ₂ Cl ₂ A 4, B	1d; 0.5h	1:1,1; C ₆ H ₅ COCl 0,9 mmol NEt ₃	ca.70% A 4 ca.95% B	weiß- blaßgelb	1 CH ₂ Cl ₂ , Aceton u Äther, PÄ
$P_2PtCl \left(\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{O-CH-CO}_2Et \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)$	CH ₂ Cl ₂ A 3, A 4	1d	1:1,1; C ₆ H ₅ -COCl 2 mmol NEt ₃	ca.90%	weiß	1 CH ₂ Cl ₂ u Äther, PÄ
$[P_2PtCl \left(\begin{array}{c} \text{NH} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{O-CH-CO}_2Et \\ \\ \text{NH-CH-CF}_3 \end{array} \right)] BF_4$ (Pd)	CH ₂ Cl ₂ B	0.5 h	1:1; HBF ₄	ca.95%	weiß	1 CH ₂ Cl ₂ , Aceton, CHCl ₃ u Äther, PÄ

$P_2PtCl \left(\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{CF}_3 \end{array} \right) \text{CO}_2\text{Et}$ (Pd)	CH_2Cl_2 C	1 h	1:U; CF_3CN	ca. 95% weiß	1 CH_2Cl_2 , Aceton u H_2O , Äther, PA
$[P_2PdCl \left(\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{CF}_3 \end{array} \right) \text{CO}_2\text{Et}] \text{BF}_4$ Et	CH_2Cl_2 G	2 h	1:1,5; $\text{Et}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$	ca. 80% farblos	1 CH_2Cl_2 u Et_2O
$P_2PtCl \left(\begin{array}{c} \text{NH} \quad \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NC} \quad \text{H} \end{array} \right) \text{CO}_2\text{Et}$ A 2 A 1	CH_2Cl_2 A 2 A 1	1 d	1:1,1; NC-CH=CH_2	ca. 80% blaßgelb	1 CH_2Cl_2 , Aceton u Äther, PA, H_2O el EtOH
$P_2PtCl \left(\begin{array}{c} \text{NH} \quad \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{CO}_2\text{C} \quad \text{H} \end{array} \right) \text{CO}_2\text{Et}$	CH_2Cl_2 A 2, A 1	2 d	1:1,1; $\text{H}_2\text{C=CH-CO}_2\text{CH}_3$	ca. 80% blaßgelb	1 CH_2Cl_2 el Aceton, EtOH u Äther, PA, H_2O
$P_2PtCl \left(\begin{array}{c} \text{NH} \quad \text{CO}_2\text{Et} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{CO}_2\text{Et} \end{array} \right)$	CH_2Cl_2 A 3	3 d	1:1,2; $\text{H-C}\equiv\text{C-CO}_2\text{Et}$	ca. 60% fest weiß	1 CH_2Cl_2 el Äther, Aceton u Äther, PA
$[P_2PtCl \left(\begin{array}{c} \text{NH} \quad \text{CO}_2\text{Et} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{CO}_2\text{Et} \end{array} \right) \text{CO}_2\text{Et}] \text{BF}_4$	CH_2Cl_2 B	1 h	1:U; HBF_4	ca. 90% weiß	1 CH_2Cl_2 u Äther, PA
$P_2PtCl \left(\begin{array}{c} \text{N-CH}_2\text{-CO}_2\text{Et} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}\equiv\text{C-CO}_2\text{Et} \end{array} \right)$	CH_2Cl_2 A 3	12 h	1:1,2; $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Et}$	ca. 50% grau	1 CH_2Cl_2 , Aceton u Äther, H_2O , PA
$(\text{OC})_5\text{W-CN-CH-CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ HO	CH_2Cl_2 A 5	2 d	1:1,1; CH_3CHO	ca. 80% gelb	1 CH_2Cl_2 , Aceton u Äther, el Penton, PA
$\text{H-C-NH} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{O} \end{array}$	CH_2Cl_2 D	1 d	1:1; $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et} \end{array}$	ca. 95% weiß	1 CH_2Cl_2 , Aceton u EtOH, Äther
$\text{H-C-NH} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{CF}_3 \end{array} \text{CO}_2\text{Et}$ E	CH_2Cl_2 E	1 h	1:U; $\text{CN-CH}_2\text{CO}_2\text{Et}:\text{CF}_3\text{CN}$	ca. 95% weiß	1 CH_2Cl_2 , Aceton Äther u H_2O , PA, Penton
$[P_2Pt(\text{CO})\text{Cl}]\text{BF}_4$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ B	2 d	1:U; HBF_4	ca. 95% weiß	1 CH_2Cl_2 el Aceton u PA, Äther

a) Abkürzungen:

P = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

U = Überschuß

l = löslich; el = etwas löslich; u = unlöslich

b) Phosphinverlust durch häufiges Umkristallisieren aus Aceton/Äther

Tabelle 16 Analysenwerte von Cycloadditionsprodukten von Isocyanatessigesterkomplexen

Verbindung	C ber/gef.	H ber/gef.	N ber/gef.	MG ber/gef.	Smp[°C]; Sonstige Bem.
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CO}_2\text{Et} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \text{BF}_4$	51.69 51.51	4.14 3.74	1.41 1.69	999.10 1009 c)	g)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{CO}_2\text{Et} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$	56.68 56.30	4.42 4.51	1.54 1.38	911.29	g)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CO}_2\text{Et} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right) \text{BF}_4$	52.57 52.54	4.41 4.43	1.37 1.38	1028.22 1010. c)	213;
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{CO}_2\text{Et} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right)$	57.48 55.61	4.72 4.69	1.50 1.43	940.41 892 c)	183;
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CO}_2\text{Et} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \text{BF}_4$	52.16 53.14	4.28 4.49	1.39 1.44	1013.13 971. c)	170(Zers.); 0,911 ^{a)}
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CO}_2\text{Et} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{---C}_6\text{H}_5 \end{array} \right) \text{BF}_4$	55.13 53.02	4.35 4.58	1.29 1.28	1089.23	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CO}_2\text{Et} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{CH}_2\text{---C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)$	58.57 58.85	3.85 3.84	1.49 1.46	943.38 953 d)	235(Zers.); 1,26 ^{b, f)}
$[\text{Ph}_3\text{P}_2\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}] \text{BF}_4$	51.09 50.96	3.48 3.61	0,0 kein N	869.88	312(Zers.);
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CO}_2\text{Et} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right) \text{BF}_4$	54.33 54.27	4.08 4.21	1.33 1.27	1061.24	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{CO}_2\text{Et} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)$	59.23 58.42	4.35 4.27	1.45 1.50	973.43 967 c)	247(Zers.); 1,63 ^{a)}
$\text{Ph}_3\text{PPtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{CO}_2\text{Et} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)$	50.67 51.04	3.83 3.83	1.99 2.08	711.14	145(Zers.);
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CO}_2\text{Et} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right) \text{BF}_4$	54.43 55.21	3.90 4.16	1.33 1.19	1059	253;
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{CO}_2\text{Et} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)$	59.35 59.37	4.15 4.44	1.45 1.47	971.41 874. c)	240;
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CO}_2\text{Et} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{CF}_3 \end{array} \right) \text{BF}_4$	49.18 48.53	3.55 3.76	2.68 2.80	1050.19 1055 c) 450 a)	300;
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CO}_2\text{Et} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{CF}_3 \end{array} \right)$	53.67 53.47	3.77 3.95	2.92 2.89	962.38 958.5 c)	243;
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CO}_2\text{Et} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{CF}_3 \end{array} \right) \text{BF}_4$	53.72 53.79	3.88 3.81	2.93 2.87	961.50	274(Zers.);

$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl} \left(\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \text{CO}_2\text{Et} \\ \quad \quad \quad \text{CF}_3 \end{array} \right)$	59.11 58.74	4.15 4.00	3.22 3.24	873.69	213(Zers.);	e)
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl} \left(\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \text{CO}_2\text{Et} \\ \quad \quad \quad \text{CF}_3 \\ \quad \quad \quad \text{Et} \end{array} \right)]\text{BF}_4$	54.62 -	2.65 -	2.84 2.72	989.50		
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NC} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \text{CO}_2\text{Et} \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array} \right)$	57.42 57.80	4.27 4.50	3.06 3.14	920.42 910 c)	225(Zers.);	4.59 ^{o)}
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \text{CO}_2\text{Et} \\ \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \text{H}_3\text{CO}_2\text{C} \end{array} \right)$	56.69 55.96	4.44 4.58	1.48 1.46	953.39	139;	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \text{CO}_2\text{Et} \\ \quad \quad \quad \text{CO}_2\text{Et} \end{array} \right)$	57.23 57.12	4.39 4.42	1.46 1.47	965.40		
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \text{CO}_2\text{Et} \\ \quad \quad \quad \text{CO}_2\text{Et} \end{array} \right)]\text{BF}_4$	52.46 52.96	4.12 3.95	1.34 1.24	1053.21		
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl} \left(\begin{array}{c} \text{N-CH}_2\text{-CO}_2\text{Et} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \text{CO}_2\text{Et} \end{array} \right)$	57.23 55.30	4.39 4.42	1.46 1.64	965.40	131(Zers.);	
$(\text{OC})_5\text{W-CN-CH-CO}_2\text{Et}$ $\quad \quad \quad \text{CHCH}_3$ $\quad \quad \quad \text{HO}$	29.96 30.68	2.30 2.29	2.92 3.11	481.13	69;	

$\text{Co}(\text{Cl})(\text{dmg})_2$	42.06 43.31	4.12 5.76	13.68 13.75	514.09		
--------------------------------------	----------------	--------------	----------------	--------	--	--

$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	63.47 63.16	3.73 4.12	7.43 7.28	189.23 199. o)	200;	
$\text{H}-\text{C}(=\text{N})-\text{NH}-\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)=\text{C}(\text{CF}_3)-\text{N}=\text{C}-\text{H}$	40.37 40.63	3.39 3.41	13.51 13.22	208.26	180(Zers.);	

a) molare Leitfähigkeit in CH_2Cl_2 : $\Lambda = \Omega^{-1}\text{Mol}^{-1}\text{cm}^2$

b) molare Leitfähigkeit in Aceton: $\Lambda = \Omega^{-1}\text{Mol}^{-1}\text{cm}^2$

c) osmometrisch in CHCl_3

d) osmometrisch in Aceton

e) Pd 12.18 ber, 11.65 gef

f) Pt 20.68 ber, 19.19 gef

g) gem. mit W. Petri

h) $\text{dmg} = \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O}^- \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \end{array}$

II.1.3. Methode B: Protonierung mit HBF_4 .

Man löst den Neutralkomplex mit dem anionischen heterocyclischen Liganden in wenig Methylenchlorid und versetzt diese Lösung mit wenig ätherischer, 54% HBF_4 und läßt ca. 1Std. stehen. Nun engt man auf etwa die Hälfte des Volumens ein und überschichtet mit Äther. Man sammelt die Kristalle auf einer Fritte.

II.1.3. Methode C:

In einem mit einem Trockeneiskühler ausgestatteten Reaktionsgefäß löst man 0.96g(1mmol) des Platinkomplexes in ca. 10ml CH_2Cl_2 und kondensiert ca. 3ml CF_3CN ein. Nachdem man jetzt 1.1mmol NEt_3 zugegeben hat, läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur sieden. Nach einer Stunde entfernt man den Kühler und zieht alle flüchtigen Bestandteile am Wasserstrahlvakuum ab. Der Rückstand wird in Aceton gelöst, filtriert, und das Filtrat in der Wärme solange mit Wasser versetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht. Man läßt langsam abkühlen, wobei sich glimmerartige Blättchen bilden, die abgefrittet und getrocknet werden.

II.1.3. Methode D:

Man löst in ca. 2ml CH_2Cl_2 0.57g(5mmol) Isocyanessigsäureäthylester und 0.56g(6.6mmol) NEt_3 und setzt nun eine katalytische Menge $(\text{PPh}_3)\text{CuCl}$ zu. Sofort setzt eine heftige, exotherme Reaktion ein. Sobald diese abgeklungen ist, verschließt man das Reaktionsgefäß und bewahrt einen Tag im Dunkeln auf. Dann zieht man etwas CH_2Cl_2 ab und frittet die ausgefallenen kleinen, stark verfilzten Nadeln, die in analysenreiner Form anfallen, ab.

II.1.3. Methode E:

Eine Lösung von 0.68g(6mmol) Isocyanessigester und 0.67g(6.6mmol) NEt_3 in 2ml CH_2Cl_2 wird mit einer katalytischen Menge $(\text{PPh}_3)\text{CuCl}$ versetzt. Nun kondensiert man, wie in Methode C, CF_3CN -Gas ein, läßt eine Std. sieden, zieht am Wasserstrahlvakuum zur Trockene ab und reinigt das Rohprodukt durch Rühren in Wasser und anschließendes Umkristallisieren aus Äther/Petroläther. Man erhält seidig schimmernde, fast farblose Nadeln in hoher Ausbeute.

II.2. p-Toluolsulfonylmethylisocyanid als Komplexligand.

II.2.1. Darstellung von Komplexen mit dem p-Tosylmethylisocyanid-liganden

II.2.1.1 $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{CNCH}_2\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3(4)]\text{BF}_4$:

Die Darstellung erfolgte analog zu II.1.1.3. Ausbeute ca. 95%.

Tab.17a Darstellungsmethoden und Eigenschaften von Cycloadditionsprodukten von
 $[(Ph_3P)_2Pt(Cl)CNCH_2SO_2C_6H_4-CH_2-(4)]BF_4$

Verbindung ^a	Lösungsmittel Methode b	Rk.-dauer	Rk.-partner; Stöchiom.	Ausbeute %	Farbe	Löslichkeit ^c
$(Ph_3P)_2Pt(Cl)-C \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{SO}_2C_6H_4CH_3 \\ \text{CF}_3 \end{array}$ $\cdot 0,5 CH_2Cl_2$	CH_2Cl_2 C	45 Min	CF_3CN 1:1	60	weiß	l CH_2Cl_2 , Ace EtOH u H_2O , Et_2O
$(Ph_3P)_2Pt(Cl)CONH$ $\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}^H \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OH} \end{array}$	CH_2Cl_2 A 3	1 d	 1:1,1,1	20	bläßgelb	l Aceton, CH_2 EtOH, CH_2O u H_2O , Et_2O
$(Ph_3P)_2Pt(Cl)-C \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}=\text{C}^H \\ \text{CN} \end{array}$	CH_2Cl_2 A 1	3 d	$H_2C=CHCN$ 1:1,1	90	bläßgelb	l CH_2Cl_2 , Ace el EtOH u Et_2O
$(Ph_3P)_2Pt(Cl)-C \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ $\cdot CH_2Cl_2$	CH_2Cl_2 A 1	3 d	$(CH_3)_2CH-CHO$ 1:1,2	90	farblos	l CH_2Cl_2 , Ace THF u Et_2O

^a $Ph_3P = (C_6H_5)_3P$

^b die Methode bezieht sich auf die in III, 6.3 gegebene Beschreibung

^c U = Überschuß, l = löslich, el = etwas löslich

Tab. 17b Analysenwerte von Tosylmethylisocyanidkomplexen und Reaktionsprodukten

Verbindung	C ber/gef	H ber/gef	N ber/gef	MG	Smp[°C]
$[(Ph_3P)_2Pt(Cl)CNCH_2SO_2-C_6H_4-CH_3]BF_4$	52.11 51.43	3.79 4.03	1.36 1.28	1037.18 ^a 1039	226(Zers.)
$J_2Pd(CNCH_2SO_2-C_6H_4-CH_3)_2$	28.80 29.33	2.42 2.69	3.75 3.58	750.81	196(Zers.)
$(Ph_3P)_2Pt(Cl)-C \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{SO}_2C_6H_4CH_3 \\ \text{CF}_3 \end{array}$ $\cdot 0,5 CH_2Cl_2$	52.49 52.62	3.52 4.02	2.59 2.46	1086.92 1115 ^a	238(Zers.)
$(Ph_3P)_2Pt(Cl)CONH$ $\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}^H \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{SO}_2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OH} \end{array}$	58.29 58.22	4.14 4.20	1.31 1.29	1071.55 ^a 1040	155(Zers.)
$(Ph_3P)_2Pt(Cl)-C \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}=\text{C}^H \\ \text{CN} \end{array}$	58.19 57.92	3.93 4.08	3.32 3.18	846.34 ^a 835	296(Zers.)
$(Ph_3P)_2Pt(Cl)-C \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ $\cdot CH_2Cl_2$	54.35 54.04	4.24 4.12	1.48 1.39	950.26 ^a 986	212

^a osmom. in $CHCl_3$

II.2.1.2. $J_2Pd(CNCH_2SO_2-C_6H_4-CH_3(4))_2$.

0.36g(1mMol) PdJ_2 werden in 15ml Methylenchlorid suspendiert. Unter heftigem Rühren versetzt man mit 0.49g(2.5mMol) Isonitril in 5ml CH_2Cl_2 . Sofort fällt ein orangegelber Niederschlag aus. Man rührt noch, bis alles PdJ_2 abreagiert hat (ca. 12 Stdn.), frittet danach ab und wäscht mit Methylenchlorid und Äther nach und trocknet. Die Verbindung ist in Aceton löslich, in CH_2Cl_2 und Äther unlöslich. Ausbeute ca. 95%.

■

II.2.2. Zur Umsetzung von $[(PPh_3)_2Pt(Cl)CNCH_2SO_2-C_6H_4-CH_3(4)] BF_4$ mit CF_3CN , Salicylaldehyd, Acrylnitril und Isopropylaldehyd:

Die Darstellungsmethoden sind aus Tab. 16 zu entnehmen.

II.3. Benzylisocyanid als Komplexligand.

II.3.1. Darstellung und Umsetzung von Benzylisocyanid- Metallkomplexen:

II.3.1.1. Chlorobis(triphenylphosphin)benzylisocyanid-platin(II)-tetrafluoroborat: (A)

Die Darstellung erfolgte analog zu II.1.1.3. Ausbeute ca. 95%.

II.3.1.2. Dijodobis(benzylisonitril)-palladium(II):

Zu einer Suspension von 0.36g(1mMol) PdJ_2 in 10ml CH_2Cl_2 fügt man eine Lösung von 0.25g(2.14mMol) Benzylisonitril in 5ml CH_2Cl_2 und rührt bis zum Auflösen des Palladiumjodids. Danach filtriert man und engt die dunkelorange Lösung auf 1/3 ihres Volumens ein und kühlt. Die ausgefallenen orangeroten Kristallblättchen werden abgefrittet. Sie sind in CH_2Cl_2 und Aceton löslich, in Äthanol und Äther unlöslich. Ausbeute ca. 95%.

II.3.1.3. Chlorobis(triphenylphosphin)(4-phenyl-5-(2-hydroxy)-phenyl-oxazolidin-2-yliden)-platin(II)-tetrafluoroborat :

0.96g(1mMol) des unter II.3.1.1. beschriebenen Platinkomplexes (A) werden in 10ml abs. Methylenchlorid gelöst und mit 0.15g(1.1mMol) Salicylaldehyd und 0.15g(1.1mMol) Kaliumtertiärbutanolat versetzt. Man schüttelt um und läßt einen Tag stehen. Nun zieht man alle flüchtigen Bestandteile ab und rührt den Schaum in warmen Äthanol. Das so erhaltene blaßgelbe Rohprodukt wird aus Methylenchlorid/Äther umkristallisiert. Man erhält blaßgelbe, in CH_2Cl_2 sowie Aceton lösliche, in Äther und Petroläther unlösliche Nadelchen. Ausbeute ca. 60%.

Tab. 18 Analysenwerte von Benzylisocyanidkomplexen und Reaktionsprodukten

Verbindung	C ber/gef	H ber/gef	N ber/gef	MG	Smp [°C]
$[(Ph_3P)_2Pt(Cl)-CNCH_2C_6H_5]BF_4$	55.10 55.49	3.89 3.56	1.47 1.51	959.08 1001	202 ^a
$J_2Pd(CNCH_2C_6H_5)_2$	32.32 32.02	2.37 2.52	4.73 4.63	594.63	142
$[(Ph_3P)_2Pt(Cl)-C \begin{array}{c} \text{NH} \quad C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad C_6H_4OH-(2) \end{array}]BF_4$	56.66 55.57	4.01 4.45	1.30 1.40	1081.21	216 (Zers.)
$[(Ph_3P)_2Pt(Cl)-C \begin{array}{c} \text{NHCH}_2C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NHCH}_2CO_2CH_3 \end{array}]BF_4$	53.85 54.03	4.23 4.22	2.68 3.13	1048.24	166 (Zers.)
$[(Ph_3P)_2Pt(Cl)-C \begin{array}{c} \text{NH} \quad C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad i-C_3H_7 \end{array}]BF_4$ ·CH ₂ Cl ₂	52.73 53.46	4.24 4.62	1.26 1.29	1116.12	-

^a osmometrisch in CHCl₃

11.3.1.4. $\left[(\text{PPh}_3)_2 \text{Pt}(\text{Cl}) \left\{ \text{C}(\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3) \right\} \right] \text{BF}_4-$
 Zu einer Lösung von 0.96g(1mMol) A in 10ml CH_2Cl_2 werden 0.2g
 (2mMol) NET_3 und 0.13g(1mMol) Glycinmethylesterhydrochlorid ge-
 fügt. Nach 2 Tagen zieht man zur Trockene ab, nimmt in Aceton auf,
 filtriert von gebildeten Ammoniumsalz ab und versetzt das Filtrat
 mit Äther. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Aceton/Wasser und dann
 aus Aceton/Äther umkristallisiert. Der in CH_2Cl_2 lösliche, in Äther
 unlösliche Carbenkomplex fällt in ca. 70% Ausbeute an.

11.3.1.5. Chlorobis(triphenylphosphin)(4-phenyl-5-isopropyl-oxazolidin-2-yliden)-platin(II)-tetrafluoroborat :

Zu einer Lösung von 0.96g(1mMol) A in 10ml CH_2Cl_2 /Äthanol (1:1)
 fügt man 0.08g(2mMol) festes NaOH sowie 0.08g(1mMol) Isopropyl-
 aldehyd und rührt 3 Tage. Danach engt man etwas ein und läßt er-
 neut stehen. Nach einem Tag bilden sich farblose Kristalle, die
 gesammelt werden. Ausbeute ca. 50%.

11.4. Benzhydrylisocyanid als Komplexligand.

11.4.1. Synthese von Metallverbindungen des Benzhydrylisonitrils

11.4.1.1. Dichlorobis(benzhydrylisonitril)-palladium(II):

Zu einer acetonischen Suspension von 259mg(1mMol) $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$
 wird langsam und unter Rühren eine Lösung von 425mg(2.2mMol)
 Benzhydrylisonitril in Aceton getropft. Aus der sofort entstan-
 denen klaren Lösung fallen beim Stehen nach ca. 10Min. kleine,
 weiße Kristalle aus. Man frittet ab und wäscht mit Aceton/Äther
 nach und trocknet. Ausbeute ca. 70%.

11.4.1.2. Dibromo- und Dijodobis(benzhydrylisocyanid)-palladium(II):

Man versetzt eine gut gerührte Suspension von 0.27g(1mMol) PdBr_2
 bzw. 0.36g(1mMol) PdJ_2 in 10ml CH_2Cl_2 mit einer Lösung von 425mg
 (2.2mMol) Benzhydrylisocyanid in Methylenchlorid und rührt, bis
 alles Palladiumhalogenid in Lösung gegangen ist. Nun überschichtet
 man mit Äther und frittet den gelben, mikrokristallinen Feststoff,
 bzw. die orangeroten Kriställchen ab. Ausbeute ca. 60% (90%).

11.4.1.3. Dichloro(benzhydrylisocyanid)-platin(II):

344mg(1mMol) K_2PtCl_4 werden in 10ml Benzol suspendiert und unter
 Rühren mit 425mg(2.2mMol) Benzhydrylisonitril versetzt. Dabei färbt
 sich die Benzollösung blau. Nach Einengen der Lösung kristallisiert
 man das erhaltene Rohprodukt aus CH_2Cl_2 /Äther um und trocknet das
 violette Pulver im Hochvak. Ausbeute ca. 35%.

Tab. 19 Analysenwerte von Benzhydrylisocyanid-Metallkomplexen

Verbindung	C	H	N	MG	Smp[°C]
$\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Ph}_2)_2$	Ber. 59.64	3.93	4.99	563.93	210(Zers.)
	Gef. 58.66	4.29	4.84		
$\text{Br}_2\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Ph}_2)_2$	51.52	3.40	4.31	652.84	179(Zers.)
	50.94	3.26	4.29		
$\text{J}_2\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Ph}_2)_2$	45.03	2.97	3.77	746.23	165(Zers.)
	44.12	2.93	3.90		
$\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Ph}_2)_2$	36.61	2.42	3.06	459.31	>300
	35.29	2.59	2.92		
$\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Ph}_2)_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	43.81	3.18	3.42	822.48	>300
	44.02	3.24	3.64		
$\text{Ph}_3\text{PPtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{Ph}_2)$	53.26	3.63	1.95	721.60	
	52.42	3.01	2.25		
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5\text{Ph}_2)]\text{BF}_4 \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	56.29	3.93	1.31	1077.65	196
	56.07	3.96	1.23		
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{CN}$	56.88	3.87	1.80	781.21	>300
	56.82	3.81	1.71		

II.4.1.4. Dichlorobis(benzhydrylisonitril)-platin(II)·CH₂Cl₂-:

Eine acetonische Suspension von 266mg(1mMol) PtCl₂ wird unter Rühren mit 425mg(2.2mMol) Benzhydrylisonitril in 5ml Aceton tropfenweise versetzt. Nachdem alles PtCl₂ abreagiert hat, wird die gelbe Lösung auf die Hälfte ihres Volumens eingengt und das gelbe Rohprodukt aus CH₂Cl₂/Äther umkristallisiert.

Ausbeute ca. 60%.

II.4.1.5. Dichlorotriphenylphosphin)benzhydrylisocyanid-Platin(II) :

1.057g(1mMol) (Ph₃PPtCl₂)₂ werden in 5ml CH₂Cl₂ suspendiert. Man tropft unter Rühren 425mg(2.2mMol) Benzhydrylisonitril in 5ml Methylenchlorid zu und rührt noch eine Stunde, bevor man die klare gelbe Lösung auf die Hälfte ihres Volumens einengt. Man überschichtet mit Äther und saugt das weiße, mikrokristalline Pulver ab, wäscht mit Aceton und trocknet. Ausbeute ca. 95%.

II.4.1.6. [(PPh₃)₂Pt(Cl)CNCPh₂]₂BF₄-:

Die Darstellung erfolgt analog zu II.1.1.3. Ausbeute nach zweimaligem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Äther ca. 40%.

II.4.1.7. Chloro(cyano)bis(triphenylphosphin)-platin(II) :

Man löst 1.055g(1mMol) des unter II.4.1.6. beschriebenen Komplexes in 10ml CH₂Cl₂, versetzt mit 111mg(1.1mMol) NEt₃ und läßt die Lösung stehen. Bereits nach 30 Min. beginnen sich kleine Kriställchen abzuscheiden. Nach einem Tag sammelt man die gebildeten Kristalle auf einer Fritte, wäscht mit Aceton und Äther nach und trocknet am Hochvak. Durch Einengen der Mutterlauge läßt sich noch weiteres Produkt isolieren. Ausbeute praktisch quantitativ.

III. REAKTIONEN AN DER KOORDINIERTEN ISOCYANGRUPPE

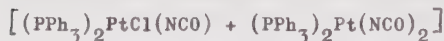
III.1. Hydrolyse von Isonitrilkomplexen

III.1.1. Kationischer Isonitrilkomplex $\rightarrow$ Carbamoylkomplex :

Man löst 1mMol von $[(PPh_3)_2PtCl(CNR)]BF_4$ ($R=CH_2CO_2Et$, 955mg; $R=CH_2Ph$, 959mg; $R=C_6H_{11}$, 951mg; $R=CH_2SO_2-C_6H_4-CH_3$ (4), 1.037g) in 10ml CH_2Cl_2 und fügt 1.2mMol (121mg) Triäthylamin sowie 1.1mMol (212mg) Hexafluoroacetonesesquihydrat zu und läßt einen Tag im Dunkeln stehen. Dann wird zur Trockene abgezogen und der Rückstand aus Methylenchlorid/Aceton (1:5) und Äther umkristallisiert. Die Ausbeuten der als mikrokristalline Pulver anfallenden Carboxamidokomplexe bewegen sich um 80%.

III.1.2. Hydrolyse von $[(PPh_3)_2PtCl(CN-N\langle \rangle)]BF_4$ (A):

Zu einer Methylenchloridlösung von 0.98g (1mMol) (A.) gibt man 111mg (1.1mMol) Triäthylamin und 212mg (1.1mMol) Hexafluoroacetonesesquihydrat und läßt offen stehen. Bereits nach 10 Min. beginnen sich gut ausgebildete, blaßgelbe Kristalle abzuscheiden. Sie stellen ein Gemisch aus $(PPh_3)_2PtCl(NCO)$ und $(PPh_3)_2Pt(NCO)_2$ dar. Weiteres kristallines Produkt wird durch Zusatz von Äther gewonnen.



ber	56.27C	3.78H	2.63N	800.52MG
gef	54.64C	3.68H	2.65N	844

III.1.3. Hydrolyse mit NaOH:

III.1.3.1. Man unterschichtet 637mg (1mMol) $PPh_3PtCl_2(CNC_6H_{11})$ in Methylenchloridlösung mit wässriger NaOH, fügt eine Spur Tetraäthylammoniumchlorid als Phasentransfer-katalysator hinzu und rührt heftig, bis zur Gelbfärbung der Methylenchloridphase (ca. 15 Min.). Dann trennt man die organische Phase ab, trocknet über Natriumsulfat und engt zur Trockene ein. Nach Aufnehmen des Rückstandes in CH_2Cl_2 und Stehenlassen über Nacht färbt sich die anfangs gelbe Lösung orangefarben. Man zieht erneut zur Trockene ab und erhält aus dem so gewonnenen orangefarbenen Schaum nach mehrmaligem Umfällen aus CH_2Cl_2 /Äther gelbe Kriställchen.

Analyse ber. für $PPh_3PtCl_2(NH_2C_6H_{11})$

ber.	45.86C	4.49H	2.24N	628.53MG
gef.	46.85C	4.88H	2.02N	

Smp. 198°C (Zers.).

Tab. 4 Analysenwerte von Platin-Carboxamidkomplexen

Verbindung ^a	C ber/gef	H ber/gef	N ber/gef	MG	Smp[°C]
$\text{P}_2\text{PtCl}(\text{C}(=\text{O})\text{NH-CH}_2\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$	55.63 55.73	4.33 4.02	1.58 1.60	885.26 _b 877.5	174(Zers.)
$\text{P}_2\text{PtCl}(\text{C}(=\text{O})\text{NH-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)$	59.43 58.92	4.31 4.49	1.58 1.51	889.29	205(Zers.)
$\text{P}_2\text{PtCl}(\text{C}(=\text{O})\text{NH-C}_6\text{H}_{11})$	58.60 58.03	4.80 4.50	1.60 1.44	881.37	194(Zers.)
$\text{P}_2\text{PtCl}(\text{C}(=\text{O})\text{NH-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)$	55.87 56.13	4.17 3.80	1.45 1.46	967.58 _b 957	155(Zers.)

^a P = (C₆H₅)₃P

^b osmometrisch in CHCl₃

III.1.3.2. Man verfährt wie unter III.1.3.1. , rührt jedoch bis zur Orangefärbung der Methylenchloridphase. Nach dem Aufarbeiten werden in jedem Fall orangerote Feststoffe isoliert.

Aus $\text{PPh}_3\text{PtCl}_2(\text{CNC}_6\text{H}_{11})$ gef. 47.43C 4.50H 2.23N 2130MG

Aus $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})]\text{BF}_4$

1.Fraktion gef. 50.55C 4.88H 2.48N 1660MG

2.Fraktion gef. 50.47C 4.13H 1.99N 2145MG

III.1.4. Hydrolyse von $\text{PPh}_3\text{PtCl}_2(\text{CNC}_6\text{H}_{11})$ mit Hexafluoroacetonsesquihydrat:

1.27g(2mMol) $\text{PPh}_3\text{PtCl}_2(\text{CNC}_6\text{H}_{11})$ werden in Methylenchlorid gelöst. Man versetzt mit 2.2mMol(424mg) Hexafluoroacetonsesquihydrat und 2.2mMol(222mg) Triäthylamin. Nach einer Stunde engt man die mittlere weile tiefrote Lösung zur Trockene ein, nimmt in Aceton auf, frittet vom ungelösten Ammoniumsalz ab und erhält durch fraktionierte Fällung mit Äter zwei verschiedene Pulver (I,II).

Analysen: ber. für $[\text{PPh}_3\text{PtCl}_2(\text{CO})]$ MG	556.30	41.02C	2.71H	ON
gef. (I)		41.01C	3.15H	ON
gef. (II)	MG 1140	47.58C	3.89H	1.15N

III.2. Zur Addition CH-acider Verbindungen an Isonitrilkomplexe

III.2.1. Synthese von Ausgangsverbindungen:

Die Herstellung der Komplexe $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{CNR}]\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, CH_2Ph , $\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ (4), $\text{CH}=\text{CH}_2$) ist in Kapitel II bzw. V, exp. Teil, beschrieben. Die Synthese der Komplexe mit $\text{R} = \text{CH}_3$ bzw. C_6H_{11} erfolgt analog. Ausbeute 80% (CH_3); 95% (C_6H_{11}).

Analysen:

$\text{R} = \text{CH}_3$ ber. MG	883.05	C 51.69	H 3.77	N 1.59
gef. MG	839	C 52.52	H 3.79	N 1.59 Smp.245°C
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ ber. MG	951.19	C 54.30	H 4.34	N 1.48
gef. MG	985	C 53.62	H 4.31	N 1.49 Smp.224°C

III.2.2. Methoden:

Die jeweilige Methode, sowie Lösungsmittel und Reaktionszeit ist aus der nachstehenden Tabelle zu entnehmen. Die Beschreibung der Methoden erfolgt anschließend.

Tab. 5 Methoden zur Darstellung von Palladium(II)- und Platin(II)-Enaminkomplexen

Verbindung ^a	LH; Methode	Rkdauer	Ausbeute	Farbe	Löslichkeit
$P_2PdCl[C(NHCH_2CO_2Et)(=C(CN)_2)_2]$. 2 CH_2Cl_2	CH_2Cl_2 ; A	3 d	80 %	farblos	l CH_2Cl_2 el Aceton u Äther
$P_2PdCl[C(NHCH_2CO_2Et)(=C(CN)CO_2CH_3)]$	CH_2Cl_2 ; A	4 d	85 %	farblos	l CH_2Cl_2 el Aceton u Äther
$P_2PdCl[C(NHCH_2C_6H_5)(=C(CN)_2)_2]$	CH_2Cl_2 ; A	3 d	90 %	bläugelb	l CH_2Cl_2 , EtOH el Aceton u Äther
$P_2PdCl[C(NHCH_2C_6H_5)(=C(CN)CO_2CH_3)]$. 0,5 CH_2Cl_2	CH_2Cl_2 ; A	3 d	70 %	farblos	l CH_2Cl_2 , EtOH el Aceton u Äther
$P_2PdCl[C(NHCH_3)(=C(CN)CO_2CH_3)]$	CH_2Cl_2 ; A	3 d	90 %	farblos	l CH_2Cl_2 , EtOH el Aceton u Äther
$P_2PdCl[C(NHCH=CH_2)(=C(CN)CO_2CH_3)]$. 0,5 CH_2Cl_2	CH_2Cl_2 ; A	2 d	85 %	bläugelb	l CH_2Cl_2 el EtOH, Aceton u Äther
$P_2PdCl[C(NHCH=CH_2)(=C(CN)_2)_2]$. 0,5 CH_2Cl_2	CH_2Cl_2 ; A	3 d	95 %	bläugelb	l CH_2Cl_2 el EtOH, Aceton u Äther
$P_3PdCl(C \begin{smallmatrix} \text{NHCH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-CH}_3 \\ \text{C(CN)CO}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix})_2$. 0,5 CH_2Cl_2	CH_2Cl_2 ; A	3 d	95 %	weiß	l CH_2Cl_2 el EtOH, Aceton u Äther
$P_3PdCl(C \begin{smallmatrix} \text{NHCH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-CH}_3 \\ \text{C(CN)}_2 \end{smallmatrix})_2$. 0,5 CH_2Cl_2	CH_2Cl_2 ; A	3 d	95 %	bläugelb	l CH_2Cl_2 el EtOH, Aceton u Äther
$P_2PdCl[C(NHC_6H_{11})(=C(CN)_2)_2]$	CH_2Cl_2 ; A	4 d	80 %	bläugelb	l CH_2Cl_2 el EtOH, u Äther
$(CH_3NC)_2Pd(-C \begin{smallmatrix} \text{NH-CH}_3 \\ \text{C-CN} \end{smallmatrix})_2$	H_2O ; B	15 Min.	50 %	bläugelb	el Aceton, CH_3OH u H_2O , Et_2O
$(CH_3NC)_2Pd(-C \begin{smallmatrix} \text{NH-CH}_3 \\ \text{C-CN} \end{smallmatrix})_2 \cdot H_2O$ C-CO_2CH_3	H_2O ; B	12 h	60 %	farblos	l CH_2Cl_2 el CH_3OH u H_2O , Et_2O
$(CH_3NC)_2Pt(-C \begin{smallmatrix} \text{NH-CH}_3 \\ \text{C-CN} \end{smallmatrix})_2 \cdot H_2O$ C-CN	H_2O ; B	15 Min.	80 %	kanariengelb	l Aceton u H_2O , Et_2O
$(CH_3NC)_3Pt(-C \begin{smallmatrix} \text{NH-CH}_3 \\ \text{C-CN} \end{smallmatrix})_2 BF_4 \cdot H_2O$ C-CO_2CH_3	H_2O ; B	12 h	80 %	farblos	l CH_2Cl_2 u EtOH, H_2O Et_2O
$(CH_3NC)_2Pd(-C \begin{smallmatrix} \text{NH-CH}_3 \\ \text{C-CO}_2C_2H_5 \end{smallmatrix})_2$ C-C=O CH_3	H_2O ; C	12 h	70 %	farblos	l CH_3OH , Aceton el H_2O u Et_2O

^a P = $(C_6H_5)_3P$

III.2.3. Beschreibung der Methoden:

III.2.3.A. 1mMol von $[(PPh_3)_2Pt(Cl)CNR]BF_4$ wird in 10ml des angegebenen Lösungsmittels gelöst und mit 1.2mMol(121mg) Triäthylamin versetzt. Man schüttelt um und fügt 1.1mMol(109mg) Cyanessigsäuremethylester bzw. 1.1mMol(73mg) Malodinitril zu und läßt die angegebene Zeit im Dunkeln stehen. Nachdem man die Lösung auf 2/3 ihres Volumens eingeeengt hat, versetzt man bis zur beginnenden Trübung mit Äther und sammelt die nach kurzer Zeit entstandenen Kriställchen auf einer Fritte. Nachfällen mit Äther liefert weiteres Produkt.

III.2.3.B. Bei der Darstellung dieser Komplexe kann sowohl von $[(CH_3NC)_4Pt](BF_4)_2$ bzw. $[(CH_3NC)_4Pd](BF_4)_2$ als auch von den analogen Hexafluorophosphatkomplexen ausgegangen werden.⁹³ Am bequemsten jedoch ist die "Eintopfsynthese":

Man tropft 0.32ml CH_3NC zu einer filtrierten Lösung von 313mg(0.75mMol) K_2PtCl_4 bzw. 221mg(0.75mMol) Na_2PdCl_4 in 10ml Wasser und versetzt anschließend unter Rühren mit 0.198g (2mMol) Cyanessigsäuremethylester bzw. 0.133g(2mMol) Malodinitril in 5ml 0.3m NaOH. Nun läßt man die angegebene Zeit stehen und frittet den gebildeten Niederschlag ab und kristallisiert um.

III.2.3.C. Zu einer Lösung von 0.35g(1.19mMol) Na_2PdCl_4 in 10ml Wasser fügt man 0.5ml CH_3NC , 0.5ml Acetessigsäureäthylester und 0.2gNaOH in 2ml Wasser und läßt gut verschlossen über Nacht stehen. Der dabei gebildete farblose, kristalline Niederschlag wird abgefrittet.

Tab. 6 Analysewerte von Enaminkomplexen

Verbindung	C bez/gef	H bez/gef	N bez/gef	MG	Smp [°C]
$P_3PtCl \left[C(NHCH_2CO_2Et)(=C(CN)_2) \right]$ $\cdot 2 CH_2Cl_2$	50,03 49,61	3,84 3,89	3,81 4,06	1103,20 ^a 1113	275(Zers.)
$P_3PtCl \left[C(NHCH_2CO_2Et)(=C(CN)CO_2CH_3) \right]$	55,93 54,06	4,28 4,28	2,90 2,83	966,33 ^a 975	301 (Zers.)
$P_3PtCl \left[C(NHCH_2C_6H_5)(=C(CN)_2) \right]$	60,23 59,70	4,05 4,10	4,48 4,78	937,34 ^a 944	235(Zers.)
$P_3PtCl \left[C(NHCH_2C_6H_5)(=C(CN)CO_2CH_3) \right]$ $\cdot 0,5 CH_2Cl_2$	57,52 57,64	4,18 4,14	2,78 2,32	1012,83	225(Zers.)
$P_3PtCl \left[C(NHCH_3)(=C(CN)CO_2CH_3) \right]$	56,41 55,91	4,17 3,90	3,13 3,10	894,27 ^a 891	290
$P_3PtCl \left[C(NHCH=CH_2)(=C(CN)CO_2CH_3) \right]$ $\cdot 0,5 CH_2Cl_2$	55,07 55,64	4,04 4,07	2,97 2,99	948,74	301(Zers.)
$P_3PtCl \left[C(NHCH=CH_2)(=C(CN)_2) \right]$ $\cdot 0,5 CH_2Cl_2$	55,73 55,96	3,85 3,97	4,61 4,55	915,90	282(Zers.)
$P_3PtCl \left(C \begin{array}{c} NHCH_2SO_2C_6H_4-p-CH_3 \\ \diagup \\ C(CN)CO_2CH_3 \end{array} \right)$ $\cdot 0,5 CH_2Cl_2$	54,49 54,23	4,06 4,30	2,58 2,59	1091,05	291(Zers.)
$P_3PtCl \left(C \begin{array}{c} NHCH_2SO_2C_6H_4-p-CH_3 \\ \diagup \\ C(CN)_2 \end{array} \right)$ $\cdot 0,5 CH_2Cl_2$	55,06 54,99	3,91 4,00	3,99 4,01	1058,08	275(Zers.)
$P_3PtCl \left[C(NH(C_6H_5))(=C(CN)_2) \right]$	59,44 59,90	4,55 4,55	4,54 4,82	929,54	258(Zers.)
$[CH_3NC]_2Pd \left(\begin{array}{c} -C-NH-CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C-CN \\ \diagdown \quad \diagup \\ C-CN \end{array} \right)_2$	41,92 41,50	3,52 4,20	27,96 27,01	401,20	215(Zers.)
$[CH_3NC]_2Pd \left(\begin{array}{c} NH-CH_3 \\ \diagup \\ C-CN \\ \diagdown \quad \diagup \\ C-CO_2CH_3 \end{array} \right)_2 \cdot H_2O$	39,61 40,08	4,57 4,68	17,40 17,16	485,15	194(Zers.)
$[CH_3NC]_2Pt \left(\begin{array}{c} NHCH_3 \\ \diagup \\ C-CN \\ \diagdown \quad \diagup \\ C-CN \end{array} \right)_2 \cdot H_2O$	33,10 33,77	3,18 2,72	22,16 22,19	507,91	272(Zers.)
$[CH_3NC]_3Pt \left(\begin{array}{c} NHCH_3 \\ \diagup \\ C-CN \\ \diagdown \quad \diagup \\ C-CO_2CH_3 \end{array} \right) \cdot 18H_2O$	23,33 25,62	3,22 2,85	12,50 11,63	562,50	227(Zers.)
$[CH_3NC]_2Pd \left(\begin{array}{c} NHCH_3 \\ \diagup \\ C-CO_2C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C=O \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array} \right)_2$	44,30 44,67	5,59 5,68	8,65 8,61	403,01	143(Zers.)

^a osmom. in CHCl₃

IV: KOMPLEXE MIT MEHRWERTIGEN ISONITRILEN

IV.1. Di(2-isocyanäthyl)carbonat als Komplexligand.

IV.1.1. Umsetzungen mit Palladium(II)- und Platin(II)-verbindungen:

Man tropft zu einer Suspension von PdJ_2 , PdCl_2 , $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PdCl}_2$, $(\text{PhCN})_2\text{PtCl}_2$ oder $[(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}]_2(\text{BF}_4)_2$ (jeweils 1mMol) in CH_2Cl_2 unter Rühren eine Methylenchloridlösung von 2.2mMol (370mg) Di(2-isocyanäthyl)carbonat und frittet die entstandenen weißen bis orangeroten Feststoffe nach einem Tag ab. Sie sind in allen Lösungsmitteln unlöslich.

IV. 1.2. Zur Umsetzung von K_2PtCl_4 mit Di(2-isocyanäthyl)carbonat:

Eine Lösung von 415mg (1mMol) K_2PtCl_4 in Wasser wird mit einer äthanolischen Lösung des Isonitrils (370mg, 2.2mMol in 5ml Äthanol) versetzt und der gelbe, in allen Mitteln unlösliche Niederschlag abgefrittet.

IV.1.3. Zur Umsetzung von Tetraphenylarsoniumtetraazidoaurat(III) mit Di(2-isocyanäthyl)carbonat:

Zu einer Lösung von 0.75g (1mMol) $(\text{AsPh}_4)[\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ in 5ml Methylenchlorid werden 756mg (4.5mMol) des Isonitrils gefügt und die Lösung nach einer Stunde auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt. Man versetzt bis zur beginnenden Trübung mit Äther und kristallisiert das anfallende Rohprodukt durch öfteres Umfällen aus CH_2Cl_2 / Äther um. Ausbeute 50%, farblose Kristallnadeln.

IV.1.4. Umsetzung von $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ mit Di(2-isocyanäthyl)carbonat:

672mg (4mMol) des Isonitrils in 5ml CH_2Cl_2 werden zu einer Lösung von 0.71g (1mMol) $(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ in 10ml CH_2Cl_2 getropft. Aus der schlagartig farblos gewordenen Lösung fällt ein weißes Pulver aus, das abgefrittet, mit CH_2Cl_2 gewaschen und getrocknet wird.

IV.2. 1,2-Diisocyanäthan als Komplexligand:

IV.2.1. Bis(1,2-diisocyanäthan)-platin(II)-tetrachloroplatinat(II):

Man versetzt eine wässrige Lösung von 415mg (1mMol) Kaliumtetrachloroplatinat mit 88.2mg (1.1mMol) Diisocyanäthan in Aceton. Sofort bildet sich ein violetter, äußerst feinpulvriger, in allen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag, der abgefrittet, mit Wasser, Aceton und Äther gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Ausbeute quantitativ.

Verbindung ^a	C ber / gef	H ber / gef	N ber / gef	MG	Smp [°C]
(CIN) Pd J ₂	15.91 17.93	1.53 1.67	5.30 5.45	528.36	
(CIN) ₃ Pd ₂ Cl ₄	29.35 28.95	2.81 3.07	9.82 9.60	859.43	198 (Zers)
(CIN) ₂ Pd Cl ₂	32.72 30.80	3.13 4.48	10.95 9.09	513.85	184 (Zers)
[(CIN) ₂ PdCl] BF ₄	29.75 32.89	2.85 2.52	9.96 9.67	565.21	222 (Zers)
(CIN) ₂ PtCl ₂	27.91 26.57	2.68 2.38	9.34 9.19	602.54	
[(CIN) ₂ Pt][PtCl ₄]	19.36 19.44	1.86 2.55	6.48 6.13	868.54	
(CIN) (AuCl) ₂	13.28 15.76	1.27 2.05	4.44 4.83	633.11	
(CIN) Pd  ^b	36.26 35.70	3.48 4.63	24.27 23.85	695.62	134 (Zers)
Ph ₄ As [Au (-C ) ₄] ^b	40.73 39.92	3.55 3.35	17.67 18.05	1592.08	
2 CH ₂ Cl ₂					
CIN	49.96 49.96	4.79 4.41	16.72 16.88	168.27	64

^a CIN = O=C(OCH₂CH₂NC)₂^b R = CH₂CH₂OC(O)CH₂CH₂NCPh = C₆H₅

IV.2.2. Dichloro- μ - diisocyanäthan-tetrakis(triphenylphosphin)-diplatin(II)- bis(tetrafluoroborat): (XXXIII)

Man versetzt eine Suspension von 1.684g(1mMol) $[(PPh_3)_2PtCl]_2(BF_4)_2$ in 7ml Chloroform tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 45mg(1.1mMol) 1,2-Diisocyanäthan in 5ml $CHCl_3$. Nun filtriert man durch eine mit Cellulose gefüllte Fritte und engt die Lösung auf ca. 2/3 ihres Volumens ein. Man versetzt mit Äther und frittet das entetandene weiße, feinkristalline Produkt ab. Ausbeute ca. 95%.

IV.2.3. μ -1,2-Diisocyanäthanbis(pentacarbonylchrom(0)): (XXXIV)

Eine Lösung von $Cr(CO)_5 \cdot THF$ in THF wird mit Diisocyanäthan im Molverhältnis 2:1 umgesetzt. Nachdem man zur Trockene abgezogen hat, sublimiert man überschüssiges Chromhexacarbonyl bei Raumtemp. ab, digeriert den Rückstand mit Äther und saugt ab. Ausbeute 50%, bezogen auf eingesetztes $Cr(CO)_6$.

IV.2.4. μ -1,2-Diisocyanäthan-bis(diisocyanäthantetracarbonylwolfram(0)): (XXXV)

Eine THF-Lösung von $(OC)_5W \cdot THF$ (zugänglich aus 1.06g(3mMol) $W(CO)_6$) wird mit 0.72g(9mMol) Diisocyanäthan in 5ml abs. THF tropfenweise versetzt. Nach einer Stunde engt man zur Trockene ein, sublimiert überschüssiges Hexacarbonyl und Isonitril bei 60°C im Hochvak. ab, wäscht den Rückstand mit 5ml Äther und frittet ab. Umkristallisieren aus THF/Petroläther liefert ein elfenbeinfarbenes Pulver in 60% Ausbeute.

IV.2.5. Pentacarbonyl(1,2-diisocyanäthan)-wolfram(0): (XXXVI)

Zu einer Lösung von 0.4g(5mMol) Diisocyanäthan in 2ml THF wird eine THF-Lösung von $(OC)W \cdot THF$ (aus 1.06g(3mMol) $W(CO)_6$ zugänglich) zuge-
tropft. Man zieht alle flüchtigen Bestandteile zur Trockene ab, nimmt in sehr wenig Äther auf und filtriert. Aus der nun klaren Lösung fällt im Kühlschrank ein blaßgelbes, mikrokristallines Pulver aus, das abgefrittet wird. Ausbeute 30%.

IV.2.6. $[(PPh_3)_2Pt(Cl)CNCH_2CH_2NC-W(CO)_5]BF_4$: (XXXIX)

Man tropft langsam zu einer Suspension von 842mg(0.5mMol) $[(PPh_3)_2PtCl]_2(BF_4)_2$ in 5ml Chloroform eine Lösung von 404mg(1mMol) $(OC)_5W-CNCH_2CH_2NC$ in 2ml $CHCl_3$, filtriert und engt die klare Lösung zur Trockene ein. Durch Umfällen aus Äther/Petroläther erhält man ein gelbes, mikrokristallines Pulver. Ausbeute 95%

Tab. 4 Analysenwerte von 1,2-Diisocyanäthan-komplexen

Verbindung ^a	C ber / gef	H ber / gef	N ber / gef	MG	Smp [°C]
$[(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{NC})_2\text{Pt}][\text{PtCl}_4]$	13.88 14.64	1.16 2.16	8.13 8.74	692.41	
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{NC})\text{PtCl}(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)_2$ · 2 CH_2Cl_2	48.45 48.03	3.54 3.66	1.45 1.76	1933.82	186
$\text{Ni}(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{NC})_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	27.92 27.47	2.73 3.86	16.35 16.66	516.26	285 (Zers)
$(\text{OC})_5\text{CrCNCH}_2\text{CH}_2\text{NCCr}(\text{CO})_5$	36.22 37.78	0.87 1.20	6.06 6.77	464.31	69
$(\text{OC})_5\text{W-CNCH}_2\text{CH}_2\text{NC}$	26.75 26.86	1.00 1.10	6.96 6.97	404.11	101 (Zers)
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}(-\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{NC}-)\text{V}(\text{CO})_5]\text{BF}_4$	43.38 43.08	2.75 2.97	2.26 2.25	1245.98	149 (Zers)
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}(-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NHCH}_3 \\ \text{NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-NC-V}(\text{CO})_5 \end{smallmatrix})]\text{BF}_4$ · CH_3NH_2	43.15 -	3.39 -	4.30 4.56	1308.22	141 (Zers)
$(\text{OC})_4\text{W} \begin{smallmatrix} \text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{NC} \\ \\ \text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{NC-V}(\text{CO})_4 \\ \\ \text{CN-CH}_2\text{CH}_2\text{NC} \end{smallmatrix}$	28.86 29.01	1.45 1.68	10.14 10.05	832.42	112 (Zers)

^a Abkürzungen: Ph = C_6H_5

V. Sonstige funktionelle Isonitrile

V.1. 2-Isocyanäthyl-p-toluolsulfonat $\text{CN-CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{-}$  -CH_3 (I)

Dijodobis(2-isocyanäthyl-p-toluolsulfonat)-palladium(II):

0.36g(1mmol) PdJ_2 werden in 30ml CHCl_3 suspendiert. Nach der Zugabe von 496mg(2.2mmol) I rührt man eine Stunde und filtriert von ungelöstem PdJ_2 ab, engt die Lösung auf die Hälfte ihres Volumens ein und läßt stehen. Die nach einem Tag abgeschiedenen orangegelben Kriställchen werden abgesaugt und getrocknet. Sie sind in CHCl_3 , CH_2Cl_2 und Aceton löslich, in Äther unlöslich; Die Ausbeute betrug ca. 60%.

Chloro(2-isocyanäthyl-p-toluolsulfonat)-gold(I):

378mg(1mmol) KAuCl_4 werden in ca. 5ml Wasser gelöst. Unter Rühren versetzt man mit einer Lösung von 744mg(3.3mmol) I in 15ml Äthanol. Nach einem Tag saugt man den gebildeten feinkristallinen Niederschlag ab, wäscht mit Äthanol und Äther nach und trocknet. Ausbeute ca. 80%.

Chlorobis(triphenylphosphin)(2-isocyanäthyl-p-toluolsulfonat)-platin(II)-tetrafluoroborat:

Die Synthese erfolgte in Analogie zu der unter II.1.3.1 gegebenen Vorschrift. Die Ausbeute an weißem mikrokristallinem Produkt war etwa 100%.

Pentacarbonyl(2-isocyanäthyl-p-toluolsulfonat)-chrom(0):

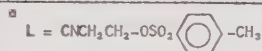
Aus Chromhexacarbonyl (über $(\text{OC})_5\text{CrTHF}$) und I zugänglich. Nach Einengen der THF-Lösung und Absublimieren des überschüssigen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wird der Rückstand in Äther gerührt, wobei das Produkt als weißes, mikrokristallines Pulver in ca. 50% Ausbeute (bezogen auf eingesetztes $\text{Cr}(\text{CO})_6$) anfällt.

Platin(II)-tosylat:

Man versetzt 266mg(1mmol) PtCl_2 in 5ml CHCl_3 mit 992mg(4.4mmol) I und rührt bis zur Bildung einer klaren gelben Lösung. Nach Einengen versetzt man mit Äther und nimmt das angefallene Öl nach Abdekantieren von der Mutterlauge in Äthanol auf. Nach der Zugabe weniger Milliliter alkoholischer Kalilauge entsteht ein weißer Niederschlag, der abgesaugt und aus Äthanol/Äther umkristallisiert wird.; das Platintosylat fällt als weißer scuppenförmiger Feststoff in 60% Ausbeute an.

Tab. 4 Analysenwerte von Komplexverbindungen des 2-Isocyanäthyl-p-toluolsulfonats

Verbindung ^a	C ber/gef	H ber/gef	N ber/gef	MG	Smp[°]
J ₂ PdL ₂	29.63 30.52	2.74 3.07	3.46 3.43	810.74	214(Zers)
ClAuL	26.25 26.37	2.41 2.69	3.06 3.12	457.69	166
[(Ph ₃ P) ₂ Pt(Cl)L]BF ₄	51.77 51.91	3.87 4.14	1.32 1.19	1067.20	209
(OC) ₅ CrL	43.17 43.42	2.64 2.74	3.36 3.00	417.32	124
(p-CH ₃ -C ₆ H ₄ SO ₃) ₂ Pt	31.29 32.10	2.63 2.87	0.0 0.3	537.48	310°



Tab. 5 Analysenwerte von Vinylisocyanid-Metallverbindungen und Reaktionsprodukten

Verbindung	C ber/gef	H ber/gef	N ber/gef	MG	Smp[°C]
J ₂ Pd(CNCH=CH ₂) ₂	15.45 16.72	1.30 1.62	6.01 5.33	466.34	104(Zers)
[(Ph ₃ P) ₂ Pt(Cl)CNCH=CH ₂]BF ₄	52.34 51.90	3.72 3.67	1.56 1.57	895.0	277(Zers)
(OC) ₅ WCH=CH ₂	25.49 25.61	0.80 0.94	3.73 3.70	377.02	
[(Ph ₃ P) ₂ Pt(Cl){C(NCCH=CH ₂) (NHC ₆ H ₄) ₂ }]BF ₄	54.37 54.53	4.66 5.15	2.82 2.99	999.18	
[(Ph ₃ P) ₂ Pt(Cl){C(NCCH=CH ₂) (NH ₂) ₂ }]BF ₄	51.36 49.36	3.98 4.00	3.08 2.95	912.08	
(OC) ₅ W{C(NCCH=CH ₂)(NCH ₂) ₂ ·CH ₂ NH ₂ }	-	-	9.60 9.28	439.62 ^a	107-103

^a Molekülpeak bei 400 für methyleninfreies Carbenkomplexion

Tab. 6 Analysenwerte von 2-Methoxyäthylisocyanid-Metallverbindungen

Verbindung	C ber/gef	H ber/gef	N ber/gef	MG	Smp[°C]
Cl ₂ Pd(CNCH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₂	27.65 28.17	4.06 4.11	8.06 8.17	347.52	87
Br ₂ Pd(CNCH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₂	22.01 22.67	3.21 3.27	6.42 6.44	436.55	95
J ₂ Pd(CNCH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₂	18.12 17.98	2.66 2.44	5.28 5.23	530.42	125
Cl ₂ Pt(CNCH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₂	22.03 23.27	3.24 3.72	6.42 6.46	436.21	83

V.2. Vinylisonitril* (II) CN-CH=CH_2

Diiodobis(vinylisonitril)-palladium(II):

Man suspendiert 1.08g(3mmol) PdJ_2 in 5ml Äthanol, fügt 5ml Vinylisonitrillösung zu, rührt einen Tag, befreit von unreaktierten PdJ_2 und engt die Lösung zur Trockene ein. Das braune Pulver wird in 20ml Äther aufgenommen, die Lösung filtriert und auf die Hälfte ihres Volumens eingengt. Die dabei anfallenden orangeroten Nadeln werden abgefrittet und getrocknet. Ausbeute ca. 70%.

Chlorobis(triphenylphosphin)(vinylisonitril)-platin(II)-tetrafluoroborat (III):

5.03g(3mmol) $((\text{PPh}_3)_2\text{PtCl})_2(\text{BF}_4)_2$ werden in 50ml CHCl_3 suspendiert. Unter Rühren tropft man 6ml Vinylisonitrillösung zu, rührt 4 Stunden und engt die Lösung auf 1/3 ihres Volumens ein. Beim langsamen Versetzen mit Äther und anschließendem Stehen im Kühlschrank scheidet sich der Vinylisonitrilkomplex in Form kleiner weißer Nadeln in nahezu quantitativer Ausbeute ab. Man frittet ab und trocknet.



Zu 0.895g(1mmol) in Methylenchlorid suspendiertem III werden 99mg (1mmol) Cyclohexylamin getropft. Nach zwei Tagen überschichtet man mit Petroläther und frittet die farblosen, in 80% Ausbeute anfallenden, Kriställchen ab.

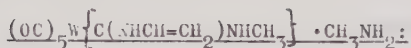


In eine Lösung von 0.895g(1mmol) III in ca. 10ml Methylenchlorid wird Ammoniakgas einkondensiert. Nach einer Stunde läßt man auf Raumtemperatur kommen, zieht alle flüchtigen Bestandteile ab, nimmt in warmen Äthanol auf und saugt das beim Abkühlen ausgeschiedene weiße, mikrokristalline Pulver ab. Ausbeute ca. 90%.

$(\text{OC})_5\text{W-CNCH=CH}_2$: (IV)

Dieser Komplex ist aus $\text{W}(\text{CO})_6$ (über $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$) und Vinylisonitrillösung zugänglich. Nach Abziehen der THF-Lösung zur Trockene wird das Rohprodukt am Hochvak. bei 35°C sublimiert. Ausbeute etwa 90%.

* Vinylisonitril wurde als äthanolische Lösung mit etwa 1.09mmol Vinylisocyanid pro Milliliter Äthanol hergestellt und als solche verwendet.



Eine Spatelspitze IV wird in wenig CH_2Cl_2 gelöst. Bei ca $-70^{\circ}C$ kondensiert man Methylamin ein und läßt erst nach einer Stunde auf Raumtemperatur kommen. Nach Einengen der Lösung zur Trockene nimmt man den Rückstand in Äther auf und filtriert. Beim Abkühlen der Ätherlösung bilden sich gelbe Kristalle, die abgesaugt werden. Ausbeute ca. 60%.

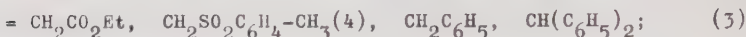
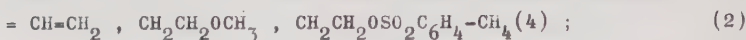
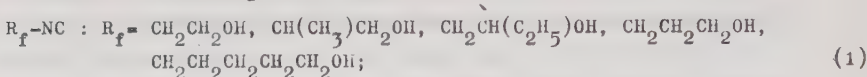
V.3. 2-Methoxyisocyanäthan (V) $CN-CH_2CH_2-OCH_3$

Dichloro-, Dibromo- und Dijodobis(2-methoxyisocyanäthan)-palladium(II)
und Dichlorobis(2-methoxyisocyanäthan)-platin(II):

Man suspendiert 1mmol $PdCl_2$, $PdBr_2$, PdJ_2 oder $PtCl_2$ in ca. 5ml Aceton und tropft unter Rühren 178mg(2.2mmol) V zu. Man rührt, bis alles Metallhalogenid in Lösung gegangen ist und engt anschließend die Lösung auf die Hälfte ihres Volumens ein. Nach Versetzen mit Äther frittet man die fast farblosen ($PdCl_2$, $PtCl_2$), gelben($PdBr_2$) bzw. roten (PdJ_2) Kristalle ab, wäscht mit Äther nach und trocknet am Hochvak. Ausbeuten um 95% d. Th.

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden die Reaktionen folgender funktioneller Isonitrile $R_f\text{-NC}$ am Komplex untersucht:



1) Die Reaktion von Hydroxyisocyaniden mit Metallverbindungen führt in Abhängigkeit von der verwendeten Metallkomponente zu verschiedenen Produkttypen: (vgl. auch Schema 1)

a) zu Komplexen wie $(\text{OC})_5\text{CrCNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ mit "offenkettigen" Isonitrilliganden,

b) zu Komplexen wie $[\text{Pt}(\overline{\text{CNH-CH}_2\text{CH}_2\text{-O}})]_4\text{Cl}_2$ mit Carbenliganden,

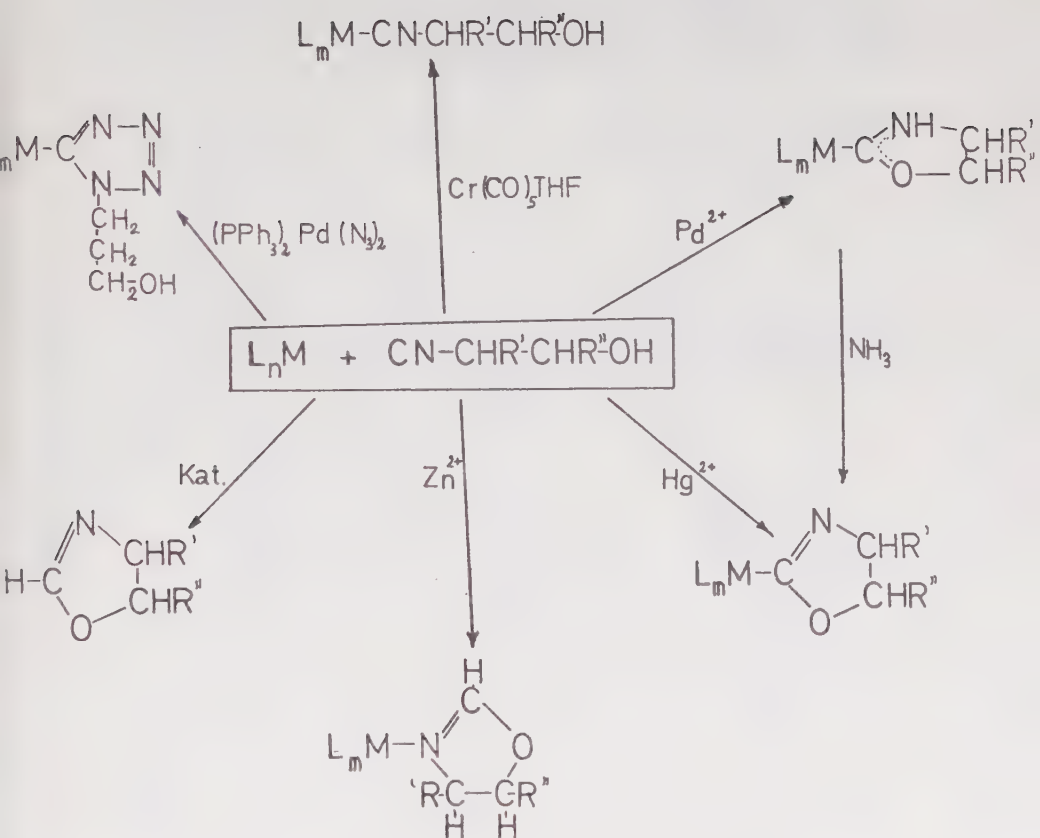
c) zu Komplexen wie $[\text{Au}(\overline{\text{CN-CH}_2\text{CH}_2\text{-O}})]_n$ mit carbanionischen Liganden, die auch durch Deprotonierung der entsprechenden Carbenkomplexe erhalten werden,

d) zu Komplexen wie $\text{Cl}_2\text{Zn}(\overline{\text{N=CH-O-CH}_2\text{CH}_2})_2$ mit N-koordinierten heterocyclischen Liganden,

e) zu freiem Oxazolin (Oxazin, alkylsubstituierten Oxazolinen) auf katalytischem Wege und

f) zu Komplexen mit Tetrazol-5-ato-liganden,

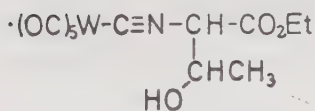
2) Komplexe mit "verkappten" Hydroxyisonitrilen wurden synthetisiert und auf ihr Reaktionsverhalten hin untersucht. Eine Überführung in Hydroxyisonitril-bzw. Carbenliganden gelang nicht.



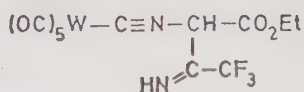
SCHEMA 1

3) Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe von Isonitrilen, die aktive Methylengruppen enthalten, reagieren mit Dipolarophilen in Gegenwart von Basen unter Bildung einer Reihe von C-koordinierten Heterocyclenkomplexen, die reversibel protonierbar bzw. deprotonierbar sind (vgl. Schema 2).

Mögliche Zwischenstufen dieser Cycloadditionsreaktionen lassen sich abfangen, wenn man von Pentacarbonyl(isocyanessigester)wolfram(0) ausgeht. Dabei entstehen die Verbindungen I und II.

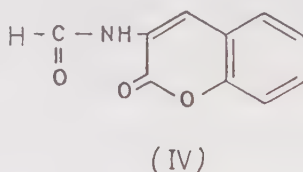
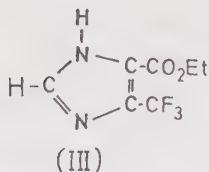


(I)



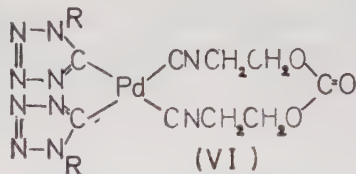
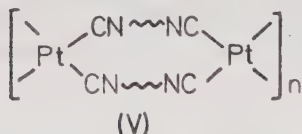
(II)

PPh_3CuCl katalysiert die Reaktion von Trifluoracetonitril bzw. Salicylaldehyd mit Isocyanessigester zu III bzw. IV.

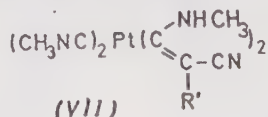


4) Bei der Umsetzung mehrwertiger Isonitrile entstehen

- einkernige Komplexe wie $(OC)_5WCNCH_2CH_2NC$, die ihrerseits wie (funktionelle) Isonitrile mit Metallkomplexen reagieren können,
- zweikernige Komplexe wie $(CO)_5WCNCH_2CH_2NCW(CO)_5$,
- mehrkernige Komplexe wie (V)
- Chelatkomplexe wie (VI)

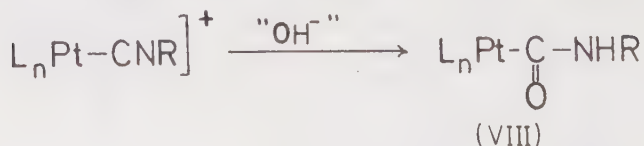


5) Acide CH-Verbindungen wie Malodinitril, Cyanessigsäuremethylester, Acetessigsäureäthylester und $\text{H}-\text{C}\equiv\text{CR}$ addieren sich im Basischen an verschiedene platin- bzw. palladiumkoordinierte Isonitrile unter Bildung von C-monohapto-vinyl-komplexen der Form VII



Die Umsetzung kationischer Isonitrilkomplexe des Typs

$[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{CNR}]\text{BF}_4$ mit Hexafluoracetonesesquihydrat/Triäthylamin eröffnet einen Weg zu Carbamoylkomplexen (VIII).



LITERATURVERZEICHNIS

- 1) I.Ugi, U.Fetzer, U.Eholzer, H.Knupfer und K.Offermann, *Angew. Chem.* 77, 492 (1965).
- 2) vgl. W.A.Böll, F.Gerhart, A.Hürrenbach und U.Schöllkopf, *Angew. Chem.* 82, 482 (1970).
U.Schöllkopf und R.Jentsch, *Angew. Chem.* 85, 355 (1973).
- 3) R.G.Gillis und J.L.Uccolowitz, *J.Org.Chem.* 28, 2924 (1963).
- 4) W.Benz "Massenspektrometrie organischer Verbindungen" in "Methoden der Analyse in der Chemie", Akad. Verlagsges. Frankfurt/Main, 1969.
- 5) T.Saegusa und Y.Ito in I.Ugi "Isonitrile Chemistry", Akad. Press, New York, 1971, S65ff.
- 6) L.Malatesta und F. Bonati: "Isocyanide Complexes of Metals", Wiley-Interscience, New York 1965
- 7) J.Chatt, R.L.Richards und G.H.D.Royston, *J.Chem.Soc.Dalton* 1973, 1973 .
- 8) A.Sacco, *Gazz. Chim. Ital.* 85, 989 (1955).
- 9) E.O.Fischer und S.Riedmüller, *Chem.Ber.* 107, 915 (1974).
- 10) J.E.Parks und A.L.Balch, *J.Organomet.Chem.* 71, 453 (1974).
- 11) J.A.Connor und P.D.Rose, *J.Organomet.Chem.* 46, 329 (1972).
- 12) F.Klages, K.Moenkemeyer und R.Heinle, *Chem.Ber.* 85, 109 (1952).
- 13) A.L.Balch und J.Miller, *J.Organomet.Chem.* 32, 263 (1971).
- 14) J.W.Dart, M.K.Lloyd, R.Mason und J.A.McCleverty, *J.Chem.Soc.Dalton*, 1973, 2046.
- 15) P.R.Branson, R.A.Cable, M.Green und M.K.Lloyd, *J.Chem.Soc.D.* 1976, 12.
- 16) J.A.Connor, E.M.Jones, G.K.McEwen und J.A.McCleverty, *J.Chem.Soc.D*, 1972, 1246.
- 17) W.Strohmeier, *Angew. Chem.* 73, 498 (1961).
- 18) M.A.Bennet, L.Pratt und G.Wilkinson, *J.Chem. Soc.* 1961, 2037.
- 19) W.P.Fehlhammer, A.Mayr und B.Olgemöller, *Angew. Chem.* 87, 290 (1975);
W.P.Fehlhammer und A.Mayr, *Angew. Chem.* 87, 776 (1975).
- 20) I.Hagedorn, *Angew. Chem.* 75, 305 (1963).
- 21) I.Hagedorn, U.Eholzer und H.Etling, *Chem. Ber.* 98, 193 (1965).
- 22) J.A.McCleverty und M.M.da Mota, *J.Chem.Soc. D*, 1973, 2571.
- 23) Ljubica Manojlović-Muir, *J.Organomet. Chem.* 73, C45 (1974).
- 24) W.P.Fehlhammer und A.T.Liu, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 25) E.O.Fischer und A.Maasböl, *Angew. Chem. Int.Ed.Engl.*, 3, 580 (1964).
- 26) E.M.Badley, J.Chatt, R.L.Richards und G.A.Sim, *Chem.Comm.* 1969, 1322.

- 27a) F.Bonati und G.Minghetti, J.Organomet.Chem., 24, 251 (1970);
- 27b) "- "- , J.Organomet.Chem., 54, C62 (1973);
- 27c) "- "- , Gazz.Chim. Ital. 103, 373 (1973).
- 28) J.S.Miller und A.L.Balch, Inorg. Chem. 11, 2069 (1972).
- 29) M.H.Chisholm und H.C.Clark, Chem. Comm. 1970, 763.
- 30) W.Beck, K.Burger und W.P.Fehlhammer, Chem.Ber. 104, 1816 (1971).
- 31) Y.Ito, pers. Mitteilung.
- 32a) L.Chugaev und P.Teearu, Chem.Ber. 47, 568 (1914).
- 32b) L.Ramberg, Chem. Ber. 40, 2578 (1907).
- 33) P.H.Kreutzer, Diss. Univ. München, 1971.
- 34) K.W.Muir, R.Walker, J.Chatt, R.L.Richards und G.H.D.Royston, J.Organomet.Chem. 56, C30 (1973).
- 35) G.A.Larkin, R.Mason und M.G.H.Wallbridge, Chem. Comm. 1971, 1054.
- 36) R.W.Stephani, Diss. Rijksuniversiteit Utrecht, 1973.
- 37) log.cit. 28
- 38) G.Minghetti und F.Bonati, J.Organomet.Chem. 54, C62 (1973).
- 39a) F.Bonati und G.Minghetti, Gazz.Chim.Ital. 103, 373 (1973);
- b) "- "- , J.Organomet.Chem. 59, 403 (1973);
- c) "- "- , V.Convegno Nat. di Chim.Inorg. 1972, A10.
- 40a) G.Minghetti und F.Bonati, Angew.Chem. 84, 482 (1972);
- b) "- "- , Inorg. Chem. 13, 1600 (1974);
- c) F.Bonati und G.Minghetti, VI.Convegno Nat.di Chim.Inorg. 1973, A41.
- 41) D.Hoppe, Angew. Chem. 86, 878 (1974) et lit.cit.
- 42) I.Ugi, U.Fetzer, U.Eholzer, H.Knupfer und K.Offermann, angew. Chem. 77, 492 (1965).
- 43) T.Saegusa und Y.Ito in I.Ugi "IsonitrileChemistry", Acad. Press, New York, 1971.
- 44) vgl. 26
- 45) W.Beck, K.Burger und W.P.Fehlhammer, Chem. Ber. 104, 1816 (1971).
- 46) P.M.Treichel, W.J.Knebel und R.W.Hess, J.Amer.Chem.Soc. 93, 5424 (1971).
- 47) K.Burger, Diss. Univ. München, 1972.
- 48) W.P.Fehlhammer, Diss. TH München, 1968.
- 49) K.Bunge, R.Huisgen und R.Raab, Chem. Ber. 105, 1296 (1972).
- 50) G.Bittner, H.Witte und G.Hesse, Liebigs Ann.Chem. 713, 1 (1968).
- 51) T.Saegusa, Y.Ito, H.Kinoshiba und S.Tomita, J.Org.Chem. 36, 3316 (1971).
- 52) U.Schöllkopf, F.Gerhart, R.Schröder und D.Hoppe, Liebigs Ann.Chem. 766, 116 (1972).

- 53) W.P.Fehlhammer, Habilitationsschrift 1976.
- 54) R.J.Angelici, Accounts Chem.Res. 5, 338 (1972).
- 55) vgl.51
- 56) vgl.z.B. U.Schöllkopf, R.Schröder und E.Blume, Liebigs Ann.Chem.766,
130(1972).
- 57) U.Schöllkopf und P.H.Porsch, Chem. Ber. 105, 1279 (1972).
- 58) vgl.41
- 59) K.Bunge, R.Huisgen, R.Raab und H.Stangl, Chem.Ber. 105, 1279 (1972).
- 60) K.R.Grundy und W.R.Roper, J.Organomet.Chem. 91, C61 (1975).
- 61) C.N.R.Rao: "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy" S 323,
Acad. Press, New York 1963.
- 62) P.Bassignana, C.Cogrossi und M.Grandino, Spektrochim.Acta, 19,1885
(1963).
- 63) U.Schöllkopf, R.Schröder und E.Blume, Liebigs Ann.Chem. 766,130 (1972).
- 64) U.Schöllkopf und F.Gerhart, Angew.Chem.80, 842 (1968).
- 65) vgl. 50
- 66) P.M.Treichel und R.W.Hess, Chem.Comm.1970,1626.
- 67) B.Crociani, M.Nicolini und R.L.Richards, Inorg.Chim.Acta, 12, 53 (1975).
- 68) W.P.Fehlhammer, unveröffentl. Ergebnisse.
- 69) W.Jentz und R.J.Angelici, J.Amer.Chem.Soc. 94, 3799 (1972).
- 70) R.B.King, J.Amer.Chem.Soc. 85, 1918 (1963).
- 71) R.Ugo, Coord. Chem. Rev. 3,319 (1968).
- 72) H.C.Clark, K.R.Dixon und W.J.Jakobs, J.Amer.Chem.Soc. 91, 596 (1969);
- 73) H.C.Clark, K.R.Dixon und W.J.Jakobs, Inorg. Chem. 9, 1229 (1970).
- 74) R.J.Angelici und L.Busetto, J.Amer.Chem.Soc.91, 3197 (1969).
- 75a) D.J.Cardin, B.Cetinkaya und M.F.Lappert, Chem.Rev.72, 545 (1972).
- 75b) F.A.Cotton und C.M.Lukehart, Progr. Inorg. Chem. 16, 487 (1972).
- 76) P.M.Treichel, J.P.Stenson und J.J.Benedikt, Inorg. Chem. 10,418(1971).
- 77) Y.Yamamoto, K.Aoki und H.Yamazaki, J.Amer. Chem. Soc. 96, 2647 (1974).
- 78) The Aldrich Library of Infrared Spektra, Aldrich Chemical
Company, Inc., 1970.
- 79) R.B.King und K.C.Hodges, J.Amer.Chem.Soc. 97, 2702 (1975).
- 80) Y.Ito, T.Konoike und T.Saegusa, J.Organomet.Chem. 85, 395 (1975).
- 81) H.Köhler, B.Eichler und R.Salewski, Z.Anorg.Allg.Chem. 379,
183 (1970).
- 82) W.Beck, K.Schorpp, C.Oetker, R.Schlodder und H.S.Smedal, Chem.Ber.
106, 2144 (1973).
- 83) R.Aumann und E.O.Fischer, Chem.Ber. 101, 954 (1968); C.G.Kreiter
persönl. Mitteilung.

- 84) D.J.Yarrow, J.A.Ibers, Y.Tatsuno und S.Otsuka, J.Amer.Chem.Soc. 95, 8590 (1973).
- 85) R.B.King und M.S.Saran, Inorg. Chem. 14, 1018 (1975).
- 86) W.Beck und W.P.Fehlhammer, Angew. Chem. 79, 146 (1967).
W.P.Fehlhammer und L.F.Dahl, J.Amer. Chem. Soc. 94, 3370 (1972).
- 87) T.Kemmerich, Dissertation Universität München, 1975.
- 88) vgl.log.cit. 1b.
- 89) W.P.Fehlhammer, Habilitationsschrift 1976 (Kap. I.5.3).
- 90) J.Mofat, M.V.Newton und G.J.Papenmeier, J.Org. Chem. 27, 4058 (1962).
- 91) D.S.Matteson und R.A.Bailey, J.Amer.Chem. Soc. 90, 3761 (1968).
- 92) Formylation of the Aminogroup in "The Chemistry of Funktional Groups", Interscience Publ. 1968.
- 93) J.S.Miller und A.L.Balch, Inorg. Chem. 11, 2069 (1972).
- 94) I.Ugi "Isonitrile Chemistry" Akad. Press New York, 1971, S7 ff.
- 95) J.Casanova, E.R.Schuster und N.D.Werner, J. Chem. Soc. 4280 (1963).

LEBENS LAUF

Name : Klaus Bartel

Geburtsdatum : 4.2.1949

Geburtsort : 8950 Kaufbeuren

Familienstand : verheiratet mit Irene Bartel, geb. Serafin

Eltern : Wilhelm Bartel, Exportkaufmann
Helene Bartel, Hausfrau

Schulen : 1955 bis 1959 Volksschule Kaufbeuren-Neugablonz
1959 bis 1968 mat. nat. Gym. Kaufbeuren
WS 1968/69 Universität München
SS 1970 Diplomchemiker- Vorprüfung
WS 1972/73 Diplomchemiker- Hauptprüfung,
mündlicher Teil
Mai 1973 bis Dezember 1973 Diplomarbeit
Dezember 1973 bis Mai 1976 Dissertation
seit April 1973 wissenschaftlicher Mitarbeiter

